

УДК 541.515:541.6

СПЕКТРЫ ЭПР, КОНФОРМАЦИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская и В. А. Радциг

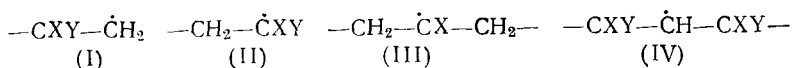
В обзоре рассмотрены структура и химические свойства полимерных радикалов со свободной валентностью на атомах углерода основной цепи. Большинство сведений о радикалах в твердых полимерах получено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В первой части подробно проанализирована сверхтонкая структура спектров ЭПР, тесно связанная со строением и конформацией радикалов. Вторая часть посвящена химическому поведению полимерных радикалов в твердых матрицах при низких температурах (80—300° К). Все данные относятся к радикалам полимеров винилового ряда, полиокисей и полиамидов. Библиография 112 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	593
II. Спектры ЭПР и конформация полимерных радикалов	594
III. Химические свойства и устойчивость полимерных радикалов	608

I. ВВЕДЕНИЕ

В полимерах винилового ряда радикалы со свободной валентностью на атомах углерода главной цепи могут иметь следующее строение:



где X=H, CH₃, C₆H₅, OH, COOCH₃, OSCN₃, CN и т. п.; Y=H, CH₃ и т. п.

Радикалы (I)—(IV) образуются в полимерах под действием ионизирующего излучения, облучения УФ светом и лучом лазера, при механических, термических и химических воздействиях, а также в процессе полимеризации мономеров.

При действии ионизирующего излучения (рентген, γ-лучи, быстрые электроны и т. д.) или УФ света от полимерной цепи чаще всего отщепляется легкий атом (водород) или группа атомов, и возникают радикалы (III) или (IV); они обнаружены и исследованы методом ЭПР в полиэтилене^{1,2}, полиамидах^{3,4}, полиизобутилене^{5,6}, поливиниловом спирте⁷ и других полимерах. В отдельных случаях, например, при γ-облучении^{8,9} и фотолизе¹⁰ полиакрилатных полимеров наблюдаются радикалы типа (II).

При механических воздействиях: резании^{11–13}, измельчении^{14–16}, растяжении волокон^{17,18} и других видах разрушения и деформирования образцов различных гетеро- и карбоцепных полимеров разрываются связи главной полимерной цепи. Радикалы (I) и (II) являются первичными продуктами деструкции. В полиэтилене^{19,20}, полипропилене¹⁹, поливи-

ниловом спирте²¹, полистироле²² и других полимерах оба концевых радикала зарегистрированы при механической деструкции макромолекул, распределенных в матрице инертного вещества (метод диспергирования разбавленных замороженных растворов полимеров^{21, 23}). В полиэтилене¹⁹, полиметилметакрилате¹³, полиамидах²⁰, полиформальдегиде²¹ и некоторых других полимерах активные первичные радикалы в результате вторичных реакций превращаются в радикалы со свободной валентностью в середине цепи.

При полимеризации мономеров всегда наблюдают концевые радикалы только одного типа: $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{XY}$ (или $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HX}$). В жидкой фазе стационарная концентрация обычно мала (10^{-9} моль·л⁻¹), и радикалы были обнаружены лишь при иницировании полимеризации окислительно-восстановительными системами непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра высокой чувствительности²⁴⁻²⁷; этим методом получены хорошо разрешенные спектры ЭПР большого числа радикалов. Значительно легче наблюдать радикалы на стадии гелеобразования²⁸, при полимеризации сшивающихся мономеров^{29, 30}, при гетерогенной полимеризации, когда полимер выпадает в осадок^{31, 32}, а также при твердофазной полимеризации, иницированной γ - или УФ облучением мономеров^{31, 33-36}.

Действие атомарного водорода или других низкомолекулярных радикалов на макромолекулы является удобным химическим методом иницирования полимерных радикалов. Атомы водорода получают, пропуская водород над раскаленной вольфрамовой проволокой³⁷, в высокочастотном разряде^{38, 39}, путем фотолиза окислительно-восстановительных систем (например, замороженных растворов $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ в H_2O ⁴⁰) и другими методами. При взаимодействии атомов H с молекулами образуются либо радикалы присоединения (в полистироле — к бензольному кольцу⁴¹, а в ДНК — к пиримидиновым и пуриновым основаниям⁴²), либо радикалы отрыва ($\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{R}^\cdot$) на места слабой C—H-связи.

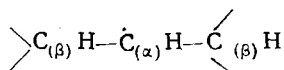
Таким образом, структура первичных радикалов определяется характером воздействия на полимер: при механическом разрыве макромолекул образуются два концевых радикала, при реакциях с атомами водорода должны возникать радикалы со свободной валентностью в середине цепи или на боковых группах, при полимеризации — радикалы $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{XY}$ и т. д. Радиоллиз, УФ облучение, механическая обработка обычно сопровождаются вторичными свободно-радикальными реакциями, и структура конечных, стабильных в данных условиях радикалов, зависит в значительной мере от природы, состояния и свойств полимера. Вторичные реакции можно затормозить понижением температуры, применением инертных матриц или другими приемами.

Возникновение радикалов во многих случаях сопровождается изменением структуры и свойств полимерной цепи: появляются новые функциональные группы, падает молекулярный вес, возникают сшивки между молекулами, изменяется вторичная структура полимера и т. д. Эти изменения нужно учитывать при анализе свойств радикалов и кинетики вторичных свободно-радикальных реакций.

II. СПЕКТРЫ ЭПР И КОНФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАДИКАЛОВ

Основной характеристикой спектров ЭПР полимерных радикалов является их сверхтонкая структура (СТС). Количество и положение линий СТС зависит от места локализации свободной валентности в макромолекуле и конформации радикала — угла поворота по $\text{C}_{(\alpha)}-\text{C}_{(\beta)}$ -связи. СТС

спектров алкилзамещенных радикалов возникает в результате взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами α - и β -атомов водорода:



Сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с α -протонами складывается из двух частей: изотропной и анизотропной, зависящей от ориентации $\text{C}_{(\alpha)}-\text{H}$ -связи в магнитном поле⁴³. Положение линии спектра ЭПР в поликристаллических и аморфных образцах определяется только изотропной частью СТВ, анизотропное СТВ вызывает лишь уширение линии⁴⁴. В ориентированных образцах анизотропия СТВ приводит к значительному сдвигу отдельных компонент спектра^{2, 45}. СТВ с β -протонами, в основном, изотропно.

Теоретический расчет СТВ в сложных радикалах пока невозможен, и при анализе спектров пользуются полуэмпирическими соотношениями, установленными^{24, 26, 46-50} в результате изучения многих десятков спектров. Количественные оценки величин изотропных констант СТВ основаны на результатах измерений спектров ЭПР низкомолекулярных радикалов в жидкой фазе, где СТС хорошо разрешена и положение линий фиксируется с большой точностью.

1. Полуэмпирические правила анализа спектров ЭПР

Ширина спектра ЭПР, или расстояние между крайними линиями СТС, равна сумме величин расщепления на всех α - и β -протонах:

$$\Sigma a_{\text{H}} = \Sigma a_{\text{H}}(\alpha) + \Sigma_i a_{\text{H}}(\beta_i) \quad (1)$$

Константа спектроскопического расщепления $a_{\text{H}}(\alpha)$ для каждого α -протона, по Мак-Коннеллу⁴⁷, равна

$$a_{\text{H}}(\alpha) = Q_{\alpha} \cdot \rho \quad (2)$$

где ρ — спиновая плотность неспаренного электрона у α -атома углерода; Q_{α} — коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от природы связей и типа заместителей.

В замещенных алкильных радикалах плотность неспаренного электрона у α -атома углерода определяется природой заместителей^{46, 49}. В радикалах типа $\text{X}-\dot{\text{C}}-\text{Y}$ значение ρ можно вычислить по формуле

$$\rho = (1 - \Delta\text{X})(1 - \Delta\text{Y})(1 - \Delta\text{Z}) \quad (3)$$

Величина ΔX показывает, какую долю спиновой плотности оттягивает на себя заместитель X. При этом предполагается, что каждый из заместителей проявляет себя независимо от остальных. В табл. 1 приведены значения ΔX для различных функциональных групп; все значения рассчитаны из экспериментальных данных^{46, 49}. Для метильных групп были выполнены и теоретические расчеты⁵¹. Для атома водорода $\Delta\text{H}=0$, для алкильных заместителей и групп типа $-\text{CH}_2\text{R}$ и $-\text{COOR}$ уменьшение спиновой плотности не превышает 10%. Наиболее «сильными» заместителями являются карбонильная, эфирная и гидроксильная группы — здесь снижение плотности достигает 15–18%.

Значения параметра Q_{α} для α -протонов в алкильных и алкилзамещенных радикалах приведены в табл. 2. В тех случаях, когда заместитель X связан

с α -атомом углерода связью $C-C(-CH_2R, -COOH$ и т. п.), значения множителя Q_α , как правило, колеблются в пределах $Q_\alpha = 24,1 \pm 0,7$ э. Исключения составляют алкильные радикалы R_1CHR_2 ($R=CH_3, C_2H_5$ и т. д.), где Q'_α несколько больше. Для радикалов с заместителями, связанными с α -атомом углерода связью $C-O$, параметр Q_α почти на 5 э меньше: $Q_\alpha = 19,4 \pm 1,0$ э.

ТАБЛИЦА 1

Значения параметра $\Delta(X)$ для различных заместителей в алкильных радикалах (по данным работ^{46, 49})

X	$\Delta(X)$	X	$\Delta(X)$
-H	0,000	-COOR	0,072
-CH ₃	0,081	-OCHO	0,136
-C ₂ H ₅	0,082	-OCH ₂ CH ₃	0,180
-CH ₂ CH ₂ OH	0,092	-OH	0,160
-CH ₂ OH	0,079	-CN	0,148
-CH ₂ COOR	0,080	-C ₆ H ₅	0,290*
-CH ₂ NH ₂	0,034	-[CH ₂ -C(CH ₃)(COOH)] _n	0,101
-CH(OH)COOH	0,041	-[CH ₂ -CH(COOH)] _n	0,050
-C(C ₂ H ₅) ₃	0,044		

* Для радикалов изопропилбензола $C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$ $a_H(CH_3) = 17,5$ э.

Отсюда согласно (3) и (11) $\rho = \frac{17,5}{29,3} \approx 0,6$ и $\Delta(C_6H_5) \approx 0,290$.

ТАБЛИЦА 2

Значение параметра $Q(\alpha)$ для радикалов $X-\dot{C}H-Y$
(Расчеты по данным работ^{24, 26, 46, 52-55})

X	Y		
	-H	-CH ₃ -CH ₂ CH ₃	-CH ₂ NH ₂ -CH ₂ OH
-H	23,0	24,2 ± 0,2	—
-CH ₃	—	26,1 ± 0,1	—
-CHR ₁ R ₂ (R=H, CH ₃ OH, COOH, NH ₂)	—	24,9 ± 0,1	—
-COOR (R=H, CH ₃ , C ₂ H ₅)	23,5	23,7 ± 0,2	23,9 ± 0,3
-COR (R=CH ₃ , C ₂ H ₅)	24,2	23,6(?)	24,6
-CN	25,4(?)	25,4	25,3 ± 0,3
-OH	20,9 ± 0,4	20,4 ± 0,4	22,3
-OR (R=C ₂ H ₅ , CHO)	—	18,1 ± 0,6	—
-C ₆ H ₅	23,2*	—	—

* Значение получено, исходя из $a_H(\alpha) = 16,4$ э для бензильного радикала⁵⁴.

Константа СТС для β -протонов зависит от конформации радикала⁴⁸ — угла поворота по связи $C_{(\alpha)}-C_{(\beta)}$:

$$a_H(\beta) = Q_\beta \cdot \rho \cdot \cos^2 \theta, \quad (4)$$

где Q_β — постоянная, значение которой для алкилзамещенных радикалов равно 58,6 э^{24,46}; θ — угол между осью $2P_z$ -орбиты неспаренного электрона

и проекцией связи $C_{(\beta)}-H$ на плоскость, перпендикулярную связи $C_{(\alpha)}-C_{(\beta)}$ (см. рис. 1).

Соотношение (4) справедливо до тех пор, пока амплитуда колебаний по $C_{(\alpha)}-C_{(\beta)}$ -связи около положения равновесия θ_0 мала. При больших амплитудах колебаний (десятки градусов) $\cos^2 \theta$ в уравнении (4) нужно заменить на значение $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ⁵⁷, усредненное по внутренним движениям в радикале (колебания или вращение). Усредненное значение связано с равновесным следующим образом:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = A + B \cos^2 \theta_0 \quad (5)$$

Величины A и B зависят от температуры и формы потенциальной кривой для внутренних движений в радикале. При $T \rightarrow 0$, $A \rightarrow 0$, $B \rightarrow 1$.

В полимерных радикалах в твердой фазе при низких температурах движения в радикалах, как правило, сильно заторможены, и выражение (4) вполне применимо для анализа СТС спектров ЭПР. Уравнением (5) нужно пользоваться при исследовании температурной зависимости расщепления на β -протонах.

Влияние конформации радикалов на форму спектров ЭПР лучше всего проследить на примере радикалов с метиленовой группой в β -положении: $R-CH_2-\dot{C}-X$. На рис. 1 атом углерода C находится в плоскости чертежа,



утолщенные линии—это проекции $C_{(\alpha)}-X$ и $C_{(\alpha)}-Y$ -связей, а одинарные— $C_{(\beta)}-H$ и $C_{(\beta)}-R$ -связей. Ось Z —ось орбиты неспаренного электрона. Угол φ характеризует конформацию радикала, причем (см. рис. 1):

$$\theta_1 = \frac{\pi}{3} + \varphi, \quad \theta_2 = \frac{\pi}{3} - \varphi \quad (6)$$

Два положения равновесия a и b энергетически равноценны. Время жизни радикала в каждом из положений равновесия (a или b) равно

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (7)$$

где τ_0 —период колебаний; E —высота потенциального барьера, который нужно преодолеть для перехода от одной конформации к другой. Число компонент СТС в спектре ЭПР зависит от соотношения между частотой конформационных переходов и величиной $(\nu_a - \nu_b)$ ⁵⁸; здесь ν_a и ν_b —частоты СТВ для β -протонов в конформациях a и b . Как правило $(\nu_a - \nu_b)$ близко к $10^7 - 10^8 \text{ сек}^{-1}$. Возможны три случая.

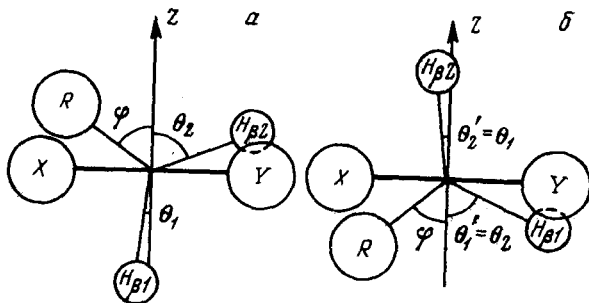


Рис. 1 Возможные конформации радикала $R-CH_2-\dot{C}XY$

При низких температурах и высоком барьере $\tau \gg (\nu_a - \nu_b)^{-1}$, и спектр ЭПР состоит из суммы сигналов, соответствующих конформациям *a* и *b* (β -протоны неэквивалентны), тогда

$$a_H(\beta-1) = Q_\beta \cdot \rho \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} + \varphi \right) \quad \text{и} \quad a_H(\beta-2) = Q_\beta \cdot \rho \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} - \varphi \right) \quad (8)$$

Константы $a_H(\beta-1)$ и $a_H(\beta-2)$ связаны друг с другом. На рис. 2 по оси ординат отложены значения $f_1 = \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} + \varphi \right)$ и $f_2 = \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} - \varphi \right)$,

а по оси абсцисс — конформационного угла φ . При $\varphi = 0$ и 90° расщепления на обоих β -протонах одинаковы; в диапазоне $20^\circ < \varphi < 40^\circ$ расщепление на одном из β -протонов мало и практически не наблюдается в плохо разрешенных спектрах ЭПР полимерных радикалов.

Частая смена конформаций приводит к усреднению констант СТБ, и при $\tau \ll (\nu_a - \nu_b)^{-1}$ β -протоны эквивалентны:

$$a_H(\beta-1) = a_H(\beta-2) = \frac{1}{2} Q_\beta \cdot \rho \left[\cos^2 \left(\frac{\pi}{3} + \varphi \right) + \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} - \varphi \right) \right] \quad (9)$$

Рис. 2. Графики функций

$$f_1 = \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} + \varphi \right),$$

$$f_2 = \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} - \varphi \right)$$

и $f_3 = \frac{1}{2} \left[\cos^2 \left(\frac{\pi}{3} + \varphi \right) + \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} - \varphi \right) \right]$
(двойная линия)

Зависимость $f_3 = \frac{1}{2} \left[\cos^2 \left(\frac{\pi}{3} + \varphi \right) + \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} - \varphi \right) \right]$ от φ для этого случая показана на рис. 2 двойной линией. Расщепление максимально при $\varphi = 90^\circ$

В промежуточном случае, когда частота обмена соизмерима с частотой конформационных переходов [$\tau \approx (\nu_a - \nu_b)^{-1}$], будет наблюдаться обменное уширение средних линий спектра. Этот сравнительно редкий случай подробно рассмотрен в ^{24,46}.

Как видно из сопоставления (8) и (9), суммарное расщепление на β -протонах не зависит от частоты переходов и определяется только конформацией радикала. Всегда

$$a_H(\beta-1) + a_H(\beta-2) = Q_\beta \cdot \rho \left[\cos^2 \left(\frac{\pi}{3} + \varphi \right) + \cos^2 \left(\frac{\pi}{3} - \varphi \right) \right] \quad (10)$$

В радикалах $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}-\text{X}$ с метильной группой в β -положении расчет кон-

стант СТБ в значительной мере упрощен, так как даже при низких температурах метильные группы вращаются по связи $\text{C}_{(\alpha)}-\text{C}_{(\beta)}$ с частотой, большей частоты сверхтонкого взаимодействия (свободное вращение ^{46, 59}), и все три β -протона эквивалентны. При свободном вращении

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{2} \pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d\theta = \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad a_H(\text{CH}_3) = \frac{1}{2} Q_\beta \rho = 29,3 \rho \quad (11)$$

Таким образом, при анализе спектров ЭПР алкилзамещенных радикалов константы СТС для α -протонов и протонов метильных групп, находящихся в β -положении, можно с точностью $\sim 5\%$ оценивать по уравнениям (2), (3)

и (11) и данным табл. 1 и 2. При известных $a_H(\alpha)$ и $a_H(\text{CH}_3)$ суммарная ширина спектра зависит только от расщепления на β -протоны, $-\text{CH}_2\text{R}$ или $-\text{CHR}_1\text{R}_2$ групп, т. е. от угла поворота по связи $\text{C}_{(\alpha)}-\text{C}_{(\beta)}$; следовательно, когда известна полная ширина спектра, можно установить конформацию радикала и, наоборот, если известна конформация, то можно предсказать положение всех линий спектра.

Конкретные примеры анализа спектров ЭПР полимерных радикалов различных типов рассмотрены в следующем разделе.

2. Спектры ЭПР основных типов полимерных радикалов

В табл. 3—5 собраны данные, характеризующие спектры ЭПР полимерных радикалов со свободной валентностью на концах и в середине цепи при 77° К. В большинстве случаев значения величин ρ , Q , a_H и ϕ установлены нами в результате анализа спектров ЭПР, опубликованных различными авторами; анализ СТС выполнен по правилам, сформулированным в предыдущем разделе. Отдельные спектры и соответствующие им схемы энергетических уровней показаны на рис. 3 и 4. Достоверность расшифровки спектров в большинстве случаев не вызывает сомнений и доказана либо прямыми методами (исследование ориентированных образцов^{2, 4, 60}, дейтерированных радикалов^{3, 61} и т. п.), либо подтверждена всей суммой косвенных данных, начиная от метода получения радикалов и кончая анализом ожидаемой конформации.

При составлении таблиц константы СТС для α -протонов $a_H(\alpha)$ и протонов метильных групп $a_H(\text{CH}_3)$ рассчитывали по формулам (2) и (11). Значения ρ оценивали по уравнению (3) с учетом данных табл. 1; оттягивание электронной плотности полимерной цепью принято равным 0,08. Постоянную Q_α определяли по табл. 2. Расщепление на β -протонах групп $-\text{CHX}-$ и $-\text{CH}_2-$ находили как разность между полной шириной спектра* и значением $[\Sigma a_H(\alpha) + \Sigma a_H(\text{CH}_3)]$. Соотношение между величинами $a_H(\beta-1)$ и $a_H(\beta-2)$, а также величину конформационного угла ϕ определяли по графику рис. 2.

а. Радикалы $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$

Концевые радикалы $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ отличаются высокой химической активностью в реакциях передачи свободной валентности (см. стр. 613) и поэтому их выделение и исследование сопряжено с рядом трудностей. Радикалы типа (I) были зафиксированы при низкотемпературной механической деструкции полимеров (линейный полиэтилен^{19, 20}, поликапролактамы²⁰), при диспергировании разбавленных замороженных растворов поливинилового спирта²¹, полистирола²² и некоторых других полимеров, при радиолизе полиформальдегида⁶⁰.

Радикалы $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ образуются одновременно с радикалами других типов (II) и (III), и спектры ЭПР обычно представляют собой суперпозицию двух-трех сигналов. Однако, как правило, линии, принадлежащие радикалам типа (I), насыщаются слабее, чем остальные сигналы. Это обстоятельство облегчает выделение и расшифровку спектров радикалов $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (см. табл. 3). Однако точность определения констант СТВ остается низкой (1—3 э).

Для примера на рис. 3а, б приведены спектры свободных радикалов, образующихся на месте разрыва полимерной цепи поливинилового спирта (1%-ный замороженный раствор поливинилового спирта в D_2O после диспер-

* Полную ширину спектра определяли с учетом конечной ширины индивидуальных компонент (см. 62).

гирования при 90° К в вакууме). Спектр 3, а соответствует низкому ($\sim 0,5$ mV), а 3, б — высокому (~ 50 mV) уровню мощности СВЧ. При малой мощности СВЧ линии сигналов $-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$ вносят примерно одинаковый вклад в суммарный спектр, а при высокой мощности СВЧ сигнал радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$ насыщается и преобладает четный спектр радикалов $-\text{CH}(\text{OH})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (рис. 3, б). Ширина его равна 80 э, расщепление на каждом α -протоне $a_{\text{H}}(\alpha) = Q_{\alpha}\rho = 24,4 \cdot 1 \cdot 1 \cdot (1 - 0,08) = 22$ э. Следовательно, $a_{\text{H}}(\beta) = 80 - 2 \cdot 22 = 36$ э. Схема уровней СТС показана под спектром.

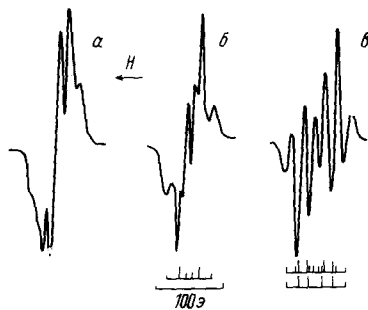


Рис. 3. Спектры ЭПР концевых радикалов в поливиниловом спирте (а, б) и полиэтилене (в) ($T = 80^\circ \text{K}$)

При механическом разрушении линейного полиэтилена в инертной атмосфере при 80° К возникает спектр ЭПР концевых радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ^{19, 20}. Полная ширина спектра составляет, по данным²⁰, 115 э; $a_{\text{H}}(\alpha) = 22$ э; расщепление на β -протонах: $a_{\text{H}}(\beta-1) + a_{\text{H}}(\beta-2) = \Sigma a_{\text{H}} - 2a_{\text{H}}(\alpha) = 115 - 2 \cdot 22 = 71$ э.

Отсюда при $Q_{\beta} = 58,6$ и $\rho = 0,92$

$$\frac{1/2 [a_{\text{H}}(\beta-1) + a_{\text{H}}(\beta-2)]}{58,6 \cdot 0,92} = 0,66.$$

На рис. 2 точке пересечения ординаты 0,66 с двойной линией графика соответствует конформационный угол $\varphi = 68^\circ$. При неэквивалентных β -протонах и $\varphi = 68^\circ$ $a_{\text{H}}(\beta-1) = 53$ э и $a_{\text{H}}(\beta-2) = 18$ э. Этим значениям соответствует верхняя схема уровней СТС под спектром, 3 в. Действительные

ТАБЛИЦА 3

Параметры спектров ЭПР радикалов $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (80° К)

Строение полимерного радикала	$\Sigma a_{\text{H}}, \text{ э}$	ρ	Q_{α}	$a_{\text{H}}(\alpha), \text{ э}$	$a_{\text{H}}(\beta-1), \text{ э}$	$a_{\text{H}}(\beta-2), \text{ э}$	φ°	Способ получения радикала	Ссылки на литературу
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ Полиэтилен, поликапролактан	115	0,92	24,4	22	53	18	68	М *	19, 20
$-\text{CH}(\text{OH})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ Поливиниловый спирт	80	0,92	24,4	22	36	—	25	М	21
$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ Полистирол	77	0,92	24,4	22	33	—	21	М	22
$-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ Полиформальдегид	36	0,84	18,4	18	—	—	—	Р	5,60
$-\text{CH}(\text{OOCCH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ Поливинилацетат	81	0,92	24,4	22	37	—	26	М	22
$-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ Полиметилакрилат	84	0,92	24,4	22	40	—	30	М	22
$-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ Поликапролактан	38	—	—	19	—	—	—	М	20

* В таблицах 3—5: М — механическая деструкция; Р — радиоллиз; П — полимеризация; УФ — ультрафиолетовое облучение.

расщепления на β -протонах $a_H(\beta-1) = 50$, $a_H(\beta-2) = 21$ э на ± 3 э отличаются от расчетных значений (см. нижнюю схему рис. 3, в). Различие может быть связано с интенсивными внутренними движениями по связи $C_{(\alpha)} - C_{(\beta)}$. В радикале $-\dot{C}H_2 - \dot{C}H_2$ барьер вращения, по-видимому, мал, и при строгом подходе для расчета $a_H(\beta)$ следует применять точное уравнение (5) вместо приближенной формулы (4).

В радикалах $-\dot{C}HX - \dot{C}H_2$ и $-\dot{C}H_2 - \dot{C}H_2$, в отличие от радикалов $\times \dot{C} - CH_3$, нет свободного вращения по связи $C_{(\alpha)} - C_{(\beta)}$ и конформационный угол φ зависит от природы заместителя X (см. табл. 3). Для радикалов с одним β -протоном одному и тому же значению $a_H(\beta)$ могут соответствовать две различные конформации (углы φ_1 и φ_2 , причем $\varphi_1 + \varphi_2 = \frac{2\pi}{3}$). В табл. 3 указан только угол φ_1 .

б. Радикалы $-\dot{C}H_2 - \dot{C}HX$ и $-\dot{C}H_2 - \dot{C}(CH_3)X$

В большинстве случаев полимерные радикалы типа II могут быть получены полимеризацией мономеров в вязких и твердых средах; этот факт не оставляет сомнений в том, что спектры ЭПР табл. 4 действительно принадлежат радикалам $-\dot{C}H_2 - \dot{C}HX$.

На рис. 4, а показан спектр радикалов $-\dot{C}H_2 - \dot{C}H(COOCH_3)$; он представляет собой триплет шириной 46 ± 1 э. В этом случае $a_H(\alpha) = 23,5 \cdot 1(1 - 0,08) \cdot (1 - 0,07) = 20$ э. Для определения $a_H(\beta-1)$ и $a_H(\beta-2)$ на рис. 4, а построены схемы уровней СТС спектра, соответствующие значениям угла φ от 0 до $22,5^\circ$. Триплет шириной 46 э можно получить при $a_H(\beta-1) = 25$ э и $a_H(\beta-2) = 3$ э ($\varphi = 15^\circ$).

Спектр в поли- α -метилстироле состоит из 16 компонент СТС, расстояние между которыми равно 5,5 э (рис. 4, в); это расщепление обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с орто- и пара-протонами фенильного кольца. Аналогичная «ароматическая» СТС была обнаружена в спектрах низкомолекулярных радикалов $C_6H_5\dot{C}H_2$, $C_6H_5\dot{C}H(CH_3)$ и др.^{56, 64}. Спектр радикалов $-\dot{C}H_2 - \dot{C}(CH_3)(C_6H_5)$ из 16 компонент может быть получен при двух значениях φ : 1) $\varphi = 6^\circ$, тогда $a_H(\beta-1) = 11$, $a_H(\beta-2) = 5$ э и 2) $\varphi = 15^\circ$; $a_H(\beta-1) = 17$, $a_H(\beta-2) = 2$ э. Для того чтобы выбрать вариант, соответствующий действительности, нужно знать соотношение интенсивностей линий спектра, т. е. получить спектр в жидкой фазе.

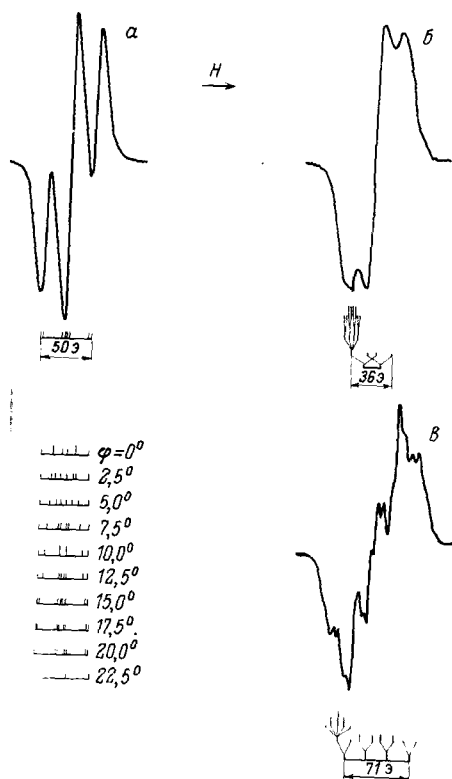


Рис. 4. Спектры ЭПР и схема уровней СТС радикалов а — $\sim \dot{C}H_2 - \dot{C}H(COOCH_3)$ (полиметилакрилат), б — $\dot{C}H_2 - \dot{C}H(C_6H_5)$ (полистирол) и в — $\dot{C}H_2 - \dot{C}(CH_3)(C_6H_5)$ (поли- α -метилстирол)

ТАБЛИЦА 4

Параметры спектров ЭПР радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}\text{Y}$ (80° К)

Строение радикала	Вид спектра		ρ	$Q_\alpha, \text{ Э}$	$a_{\text{H}}^\alpha(\alpha), \text{ Э}$	$a_{\text{H}}(\text{CH}_3), \text{ Э}$	$a_{\text{H}}(\beta-1), \text{ Э}$	$a_{\text{H}}(\beta-2), \text{ Э}$	Φ	Способ получения радикала	Ссылки на литературу
	число компонент	$\Sigma a_{\text{H}}, \text{ Э}$									
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ Полипропилен	8	162	0,82	26,2	22	25	48	17	67	М	19
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOCH}_3)$ Полиметилакрилат	3	46	0,85	23,5	20	—	25	3	15	М, Р, П	11, 22, 33, 34
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$ Полиакриловая кислота	1) 3	46	0,85	23,5	20	—	25	3	16	М, П	11, 35
	2) 5	46	0,85	23,5	20	—	14	11	3	Р, П	9, 63
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$ Полистирол	3	36	0,65	23,2	15	—	21	2	17	М, П	15, 63
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CN})$ Полиакрилонитрил	3	44	0,78	25,4	20	—	24	3	17	П	33
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ Полиизобутилен	15	162	0,78	—	—	23	11	13	2	М, П	6, 12
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOH})$ Полиметакриловая кислота	9	92	0,78	—	—	22,5	14	11	3	М, Р, П	9, 11, 50
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ Полиметилметакрилат	9	92	0,78	—	—	22,5	14	11	3	М, Р, П	8—12, 28, 31, 33, 63 и др.
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ Поли- α -метилстирол	16	84	0,60	—	—	1) 17,5	11	5	5	М, Р	63
						2) 17,5	17	2	15		
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{CN})$ Полиметакрилонитрил	9	86	0,72	—	—	21	11,5	11,5	0	Р	31

В спектре радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (рис. 4, б) расщепление на протонах фенильного кольца не обнаруживается. Возможно «ароматическую» СТС в этом случае «замазывает» расщепление на одном из β -протонов метиленовой группы, равное 3 э.

Как видно из табл. 4, для всех радикалов типа (II) при 77° К $a_{\text{H}}(\beta-1) \neq a_{\text{H}}(\beta-2)$, т. е. частота конформационных переходов невелика. Угол поворота по связи $\text{C}_{(\alpha)}-\text{C}_{(\beta)}$ (φ) в радикалах $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{NH}$, кроме $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{N}(\text{CH}_3)$, находится в пределах 15—17°, т. е. природа заместителя $\text{X}(\text{COOH}, \text{COOCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CN})$ не оказывает сильного влияния на конформацию радикала. Для всех радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{X}(\text{CH}_3)$ конформация также практически не зависит от X : угол φ составляет в этом случае 0—5°. Появление второго заместителя при α -атоме углерода приводит к уменьшению угла φ .

В последнее время были получены спектры ЭПР радикалов при облучении замороженных мономеров: изобутилена⁶⁵, метилметакрилата³⁶, метакрилонитрила³³. Эти спектры приписывают радикалам $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{X}$, однако константы СТС для β -протонов не совпадают с данными табл. 4. Расхождение можно объяснить, если предположить, что в радикалах облученных мономеров угол φ составляет ~15° вместо 0÷5°. Причины появления такой конформации при твердофазной полимеризации мономеров пока неясны.

При повышении температуры от 80 до 320° К β -протоны в спектре ЭПР радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{X}$ остаются неэквивалентными⁵⁰. В радикалах $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{NH}$ энергетический барьер конформационных переходов ниже, чем в радикалах $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{X}$, и при комнатной температуре в жидкой фазе β -протоны становятся эквивалентными^{24, 27}.

в. Радикалы $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CXU}-$ и $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{X}-\text{CH}_2-$

Параметры спектров ЭПР срединных радикалов типа (III) и (IV) приведены в табл. 5. В полимерах с четвертичными атомами углерода в основной цепи (полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- α -метилстирол) спектр радикалов $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CXU}-$ представляет собой дублет с расщеплением 21 э. В полиформальдегиде (радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$) расщепление на α -протоне значительно меньше: $a_{\text{H}}(\alpha) = 15$ э. В полимерах, содержащих третичные атомы углерода, СТС спектров ЭПР радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{X}-\text{CH}_2-$ зависит от конформации радикала.

Спектр радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ в полиэтилене состоит из 6 компонент СТС, полная ширина его 160—165 э. При $a_{\text{H}}(\alpha) = 24,4 \cdot 0,84 = 22$ э суммарное расщепление на β -протонах каждой метиленовой группы составляет $1/2(162 - 22) = 70$ э. Для того чтобы получить спектр из 6 компонент, нужно предположить, что β -протоны эквивалентны уже при 77° К: $a_{\text{H}}(\beta-1) = a_{\text{H}}(\beta-2) = 35$ э. По-видимому, в радикале полиэтилена $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ барьеры внутренних движений невелики.

В полимерах регулярного строения конформация цепей в кристаллическом состоянии установлена методами рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов⁷⁴. Конформацию макромолекулы, так же, как и радикала, удобно характеризовать углами внутреннего вращения по связи $\text{C}-\text{C}$ углеродного скелета φ . Например, для фрагмента $\text{R}_1-\text{C}_\beta\text{H}_2-\text{C}_\alpha\text{HX}-\text{R}_2$ это угол между проекциями $\text{C}-\text{R}_1$ и $\text{C}-\text{R}_2$ связей на плоскость, перпендикулярную связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$.

Параметры спектров ЭПР «серединных» радикалов при 80° К

Строение радикала	Вид спектра		ρ	$Q_{\alpha}, \text{ э}$	$a_{\text{H}}(\alpha), \text{ э}$	$a_{\text{H}}(\text{CH}_3), \text{ э}$	$a_{\text{H}}(\beta-1), \text{ э}$	$a_{\text{H}}(\beta-2), \text{ э}$	φ°	Способ получения радикала	Ссылки на литературу
	число компонент СТС	$\Sigma a_{\text{H}}, \text{ э}$									
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-^*$ Полиэтилен	6	162	0,85	25	21	—	35	35	70	<i>M, P, УФ</i>	1, 2, 11, 66
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2--$ Полипропилен **	6	130	0,78	—	—	23	30	3	25	<i>M</i>	19
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2--$ Полибутен-1	4	88	0,78	—	—	—	29	2	20	<i>M, P</i>	67, 68
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_2--$ Поливиниловый спирт	3	70	0,71	—	—	—	35	1	37	<i>P</i>	7
$-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-$ Полиэтиленоксид	3	36	0,77	18	15	—	21	3	13	<i>M</i>	21
$-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2--$ Поликапролактam	5	75	0,70	—	18	—	37	19	68	<i>M, P</i>	4, 17, 69
$-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ Полиформальдегид	2	15	0,70	—	15	—	—	—	—	<i>M, P</i>	5, 21
$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}-$ $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$ Полиметилметакрилат	2	21	0,85	25	21	—	—	—	—	<i>M</i>	13, 70
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ Полиизобутилен	2	21	0,85	25	21	—	—	—	—	<i>M, P</i>	5, 6, 70
$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\dot{\text{C}}\text{H}-$ $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ Поли- α -метилстирол	2	21	0,85	25	21	—	—	—	—	<i>M</i>	70

* Для радикалов, содержащих две или три метиленовые группы в β -положении все они имеют одинаковую конформацию. Например, для радикала $-\text{CH}_{\beta_1}\text{H}_{\beta_2}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_{\beta_3}\text{H}_{\beta_4}$, $a_{\text{H}}(\beta_1)=a_{\text{H}}(\beta_3)$ и $a_{\text{H}}(\beta_2)=a_{\text{H}}(\beta_4)$.

** Структура радикалов, образующихся при облучении полипропилена, несмотря на большое число работ⁷¹⁻⁻⁷³, до сих пор однозначно не установлена.

Для кристаллических полимеров с плоскими *транс*-цепями (ПЭ*, ПЭО, ПВС) значение угла $\psi = 180^\circ$. Для полимеров, кристаллизующихся в виде спиралей 3_1 (изотактические ПП и ПБ-1) метиленовые группы слева и справа от α -атома углерода ($-\text{CH}_2-\text{C}_\alpha\text{HX}-\text{CH}_2-$) характеризуются углами $\psi_1 = 180^\circ$ и $\psi_2 = 60^\circ$.

При образовании радикала со свободной валентностью в середине полимерной цепи $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{X}-\text{CH}_2-$ значение угла ψ может измениться. Во всех исследованных полимерных радикалах (см. табл. 5) обе метиленовые группы характеризуются одинаковым конформационным углом (радикалы в изотактическом ПП и ПБ-1 наблюдали в аморфных образцах).

ТАБЛИЦА 6

Изменение конформации полимерной цепи при образовании «серединных» радикалов

Полимер	Радикал	ψ^* (молекула)	ψ' (радикал)	$(\psi - \psi')^\circ$
Полиэтилен	$\text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{R}$	180	160	20
Поливиниловый спирт	$\text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{R}$	180	$\left\{ \begin{array}{l} 127^{**} \\ 53 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 53 \\ 127 \end{array} \right.$
Полиэтиленоксид	$\text{R}-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$	180	$\left\{ \begin{array}{l} 103 \\ 77 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 77 \\ 103 \end{array} \right.$
Полипропилен	$\text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}$	$\left\{ \begin{array}{l} 180 \\ 60 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 115 \\ 115 \\ 65 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65 \\ 55 \\ 5 \end{array} \right.$
Полибутен-1	$\text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{R}$	$\left\{ \begin{array}{l} 180 \\ 60 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 110 \\ 110 \\ 70 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \\ 50 \\ 10 \end{array} \right.$

* По данным работы¹⁴.** Неоднозначность величины угла ψ' для радикала связана с двумя возможными симметричными положениями группы R относительно оси орбиты неспаренного электрона.

В табл. 6 приведены значения углов внутреннего вращения в полимерных молекулах (ψ) и радикалах (ψ'), а также их разность. Поворот участков макромолекул по C—C-связи при отрыве атома водорода и образовании радикала весьма велик и составляет несколько десятков градусов.

3. О конформациях полимерных радикалов

Для всех полимерных радикалов значения констант СТВ α -протонов колеблются в пределах 15—22 э, в зависимости от природы и количества заместителей. В радикале не может быть больше двух α -протонов, и отнесение их линий в спектре ЭПР обычно не вызывает затруднений. Характер спектра—ширина, число компонент, соотношение интенсивностей—в значительной мере определяется взаимодействием неспаренного электрона с β -протонами, количество которых может достигать 6—9. Величина расщепления на каждом β -протоне может изменяться от 0 до 50 э и прямо связана с конформацией радикала—углом поворота по связи $\text{C}_{(\alpha)}-\text{C}_{(\beta)}$; когда известны конформационные углы для групп $-\text{C}_{(\beta)}\text{H}_2-$ и $-\text{C}_{(\beta)}\text{NH}-$, можно построить весь спектр данного радикала.

* Условные обозначения: ПЭ—полиэтилен, ПЭО—полиэтиленоксид, ПВС—поливиниловый спирт, ПП—полипропилен, ПБ-1—полибутен-1, ПИБ—полиизобутилен.

Теоретический расчет конформаций свободных радикалов, так же как и молекул, требует решения многоэлектронной задачи и до сих пор не был выполнен. Однако анализ экспериментальных данных позволяет установить некоторые качественные закономерности влияния различных заместителей на конформацию алкильных радикалов и высоту потенциального барьера, определяющего частоту конформационных переходов.

Угол поворота по связи $C_{(\alpha)}-C_{(\beta)}$ определяется взаимодействием заместителей при α -, β - и γ -атомах углерода как между собой, так и с соседними молекулами. При низких температурах спектры ЭПР одного и того же радикала в различных матрицах как правило одинаковы, т. е. среда, в которой распределены радикалы, по-видимому, не влияет на его конформацию, и межмолекулярные взаимодействия в первом приближении можно не учитывать*.

Во всех алкильных радикалах с метильной группой в β -положении $H_3C-\dot{C}XY$ барьер вращения по связи $H_3C-C_{(\alpha)}$ мал и не превышает 100 кал/моль;

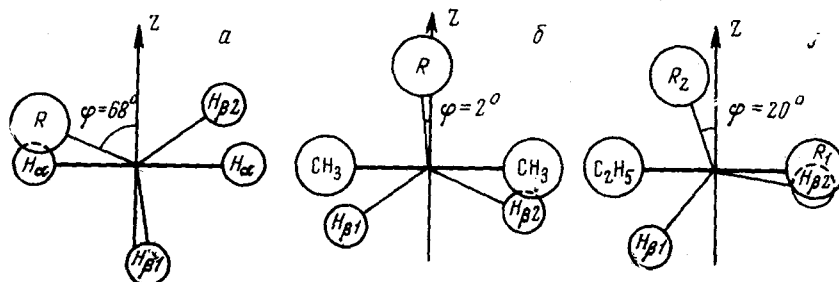


Рис. 5. Конформация полимерных радикалов: а — концевой радикала

в ПЭ: $R-CH_2-\dot{C}H_2$; б — концевой радикала в ПИБ: $R-CH_2-\dot{C}\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$;

в — серединного радикала в ПБ-I: $R_1-\dot{C}\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}-CH_2-R_2$

метильные группы свободно вращаются вплоть до $10^\circ K^{50,75}$. При переходе к радикалам с метиленовой группой в β -положении $R-CH_2-\dot{C}XY$ (а также γ -CH- $\dot{C}XY$) высота барьера для внутреннего вращения по связи $C_\alpha-C_\beta$ резко увеличивается (в 10—100 раз); равновесная конформация радикала определяется энергетически более выгодным взаимным расположением заместителей при α - и β -атомах углерода. Резкое увеличение барьера связано с изменением симметрии заместителя (от C_{3v} для группы CH_3 к C_{1v} для группы RCH_2) при замене одного из атомов водорода в группе CH_3 на алкильную группу R. Увеличение барьера можно трактовать как результат взаимодействия группы R с заместителями при α -атоме углерода—X, Y и неспаренным электроном.

В простейшем концевом радикале $-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2$ (полиэтилен, табл. 3) полимерную цепь, начиная с γ -атома углерода, обозначим через R. Конфор-

* С природой матрицы связана, по-видимому, высота потенциального барьера внутренних движений в радикалах, т. е. температурная зависимость констант СТС.

мация радикала показана на рис. 5а. Угол поворота по связи $C_{(\alpha)}-C_{(\beta)}$ определяется в первом приближении взаимодействием группы R с заместителями при α -углероде: двумя атомами H и неспаренным электроном и равен 68° . Группа R удалена от орбиты неспаренного электрона (ось Z), т. е. отталкивается от нее сильнее, чем от атомов H.

В радикале $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ (полиизобутилен, рис. 5, б, $\varphi=2^\circ$) заместитель R «затенен» орбитой неспаренного электрона. Следовательно, здесь основную роль играет отталкивание группы R от метильных групп при α -атоме углерода, а взаимодействие с неспаренным электроном менее эффективно.

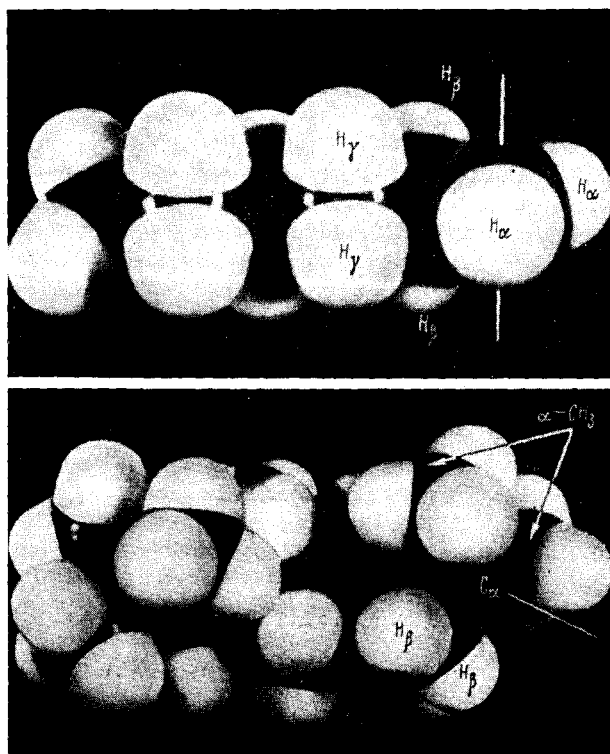
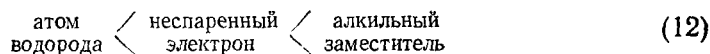


Рис. 6. Электронные модели радикалов $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (полиэтилен) и $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ (полиизобутилен). Ось орбиты неспаренного электрона показана белой чертой

Из этих двух примеров видно, что в алкильных радикалах отталкивание β -группы R (CH_3 , C_2H_5 и т. п.) от заместителей при α -атоме углерода усиливается в ряду:



Этот ряд согласуется также с результатами анализа большого количества спектров ЭПР низкомолекулярных алкильных радикалов и, пользуясь им, можно предсказывать конформации алкильных радикалов различного строения.

Конформации радикалов в полиолефинах (см. табл. 3, 4, 5) хорошо соответствуют требованиям ряда (12). Для пример рассмотрим конфор-

мацию и спектр ЭПР радикалов со свободной валентностью в середине цепи в полибутене: $R_1-\underset{(3)}{CH_2}-\underset{(1)}{\dot{C}}(C_2H_5)-\underset{(2)}{CH_2}-R_2$ (рис. 5, в). В литературе нет единого мнения о расшифровке спектра ЭПР этого радикала^{67, 68}. Будем считать группу $-C_2H_5$ и правую часть цепи заместителями при α -атоме углерода. Группа R_1 (левая часть полимерной цепи) отталкивается от алкильных заместителей $-CH_2-R_2$ и C_2H_5 сильнее, чем от неспаренного электрона; следовательно, угол должен быть мал и, согласно графику рис. 2, расщепление на одном β -протоне будет пренебрежимо мало, а на втором — близко к $1/2$ максимального значения ($Q_{\beta p}$). Вывод не изменится, если поменять местами группы $-C_2H_5$, R_1 и R_2 , т. е. в каждой из трех метиленовых групп в расщеплении будет принимать участие только один β -протон, и спектр ЭПР должен представлять собой квадруплет шириной 70—80 э. Спектр, возникающий при радиолизе и механической деструкции аморфного полибутена, действительно состоит из 4 линий СТС с $a_H(\beta) = 29$ э.

Предсказания конформаций (и спектров ЭПР) радикалов с заместителями CN , NH_2 , $COOH$, $OSOCN_3$, C_6H_5 и т. п. затруднено из-за различий в природе сил взаимодействия между полярными группами, группами, способными образовывать водородные связи, и т. п. Для радикалов $-CH_2-\dot{C}XY$, где заместители X и Y представляют собой группы большого объема, конформацию можно установить путем построения электронных моделей.

Для примера на рис. 6 показаны фотографии электронных моделей концевых радикалов в полиэтилене (а) и полиизобутилене (б). Фотографии иллюстрируют роль стерических препятствий при установлении конформации радикалов. В полиэтилене атомы водорода расположены свободно, и по связи $C_{(\alpha)}-C_{(\beta)}$ в принципе, возможен поворот на любой угол. В полиизобутилене цепь значительно компактнее, и в концевом радикале угол поворота по $C_{(\alpha)}-C_{(\beta)}$ -связи ограничен значениями, при которых ван-дер-ваальсовские радиусы заместителей не перекрываются. В полиметилметакрилате и поли- α -метилстироле возможная конформация концевых радикалов, установленная по электронным моделям, совпадает с данными, полученными методом ЭПР (табл. 5).

Таким образом, конформации алкильных радикалов и некоторых сложных замещенных радикалов можно предсказывать, учитывая силы взаимодействия между заместителями и рассматривая электронные модели. Точность предсказания величины конформационных углов невелика (10—15°), но и такие оценки имеют большое значение при анализе плохо разрешенных спектров ЭПР полимерных радикалов в твердой фазе.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ РАДИКАЛОВ

Химическое поведение полимерных радикалов при низких температурах определяется, во-первых, реакционной способностью радикалов и взаимодействующих с ними молекул и, во-вторых, возможностью встреч и контактов реагирующих частиц; оба эти фактора, несомненно, тесно связаны друг с другом.

В твердых полимерах радикалы могут существовать неограниченно долго, что объясняется только невозможностью перемещения и встречи их друг с другом. В самых благоприятных условиях (низкомолекулярные каучуки в высокоэластическом состоянии) коэффициент самодиффузии при 370° К не превышает 10^{-13} — 10^{-14} см²·сек⁻¹^{76, 77}, т. е. для

преодоления расстояния в 10^2 — 10^3 Å необходимо несколько часов ($x = \sqrt{2Dt}$, где D — коэффициент самодиффузии, x — диффузионный путь, t — время). В стеклообразном состоянии движение макромолекул затормаживается, и радикалы в таких системах называют замороженными.

Скорость диффузии низкомолекулярных веществ в твердых полимерах также мала и обычно меньше скорости многих химических реакций. Так, скорость взаимодействия с мономерами или передатчиками цепи определяется диффузией этих соединений к полимерным радикалам⁷⁸. Присоединение молекул кислорода к алкильным полимерным радикалам в пленках и массивных образцах также лимитируется диффузией кислорода^{78, 79}.

При анализе кинетики реакций в высоковязких средах используют понятие клетки, ячейки или элементарного объема, внутри которого частицы реагируют друг с другом. Частицам для того, чтобы прореагировать, нужно попасть в одну клетку. Для реакций распада важен выход из клетки вновь образовавшихся частиц. Такой подход был впервые сформулирован Франком и Рабиновичем⁸⁰ и сейчас общепринят. Недавно методом ЭПР были обнаружены полимерные⁸¹ и низкомолекулярные⁸² радикалы, находящиеся на расстоянии нескольких ангстрем друг от друга.

Формально-кинетическое уравнение скорости бимолекулярной реакции в твердой фазе, учитывающее стадии перемещения активных центров при их гомогенном распределении* и взаимодействия реагирующих частиц в одном элементарном объеме имеет вид⁸⁴:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_m C_A \ln \left(1 - \frac{k_t V^* C_B}{k_t + k_m} \right) \quad (13)$$

где: C_A и C_B — концентрации реагирующих частиц А и В, причем частицы А подвижны, а В — неподвижны, k_m — частота перескока частиц А из одной клетки в другую, сек^{-1} , k_t — константа скорости реакции внутри клетки, сек^{-1} , V^* — объем клетки.

При $k_t \cdot V^* \cdot C_B \ll k_t + k_m$ кинетический закон имеет вид обычного уравнения II порядка:

$$-\frac{d\bar{C}_A}{dt} = k_{\text{эфф}} C_A C_B \quad (14)$$

где:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_t \cdot k_m}{k_t + k_m} \cdot V^* \quad (15)$$

В твердых полимерах при реакции соединения радикалов друг с другом скорость перемещения всегда меньше скорости реакции в клетке ($k_m \ll k_t$) и тогда:

$$\frac{dc}{dt} = 2k_m C \ln(1 - V^* C) \quad (16)$$

В большинстве случаев константы скорости и энергии активации для реакций радикалов в твердых полимерах характеризуют процесс перемещения свободной валентности (k_m)**, а не собственно химическую активность реаги-

* Кинетические закономерности реакций в негомогенных неоднородных системах значительно сложнее. Одним из примеров таких реакций является «ступенчатая» рекомбинация радикалов в облученных твердых телах проанализированная в работе⁸³.

** Структура константы k_m обсуждается в работе⁷⁸.

рующих частиц (k_i). К этой категории экспериментальных данных относятся результаты многочисленных исследований кинетики гибели радикалов в полимерах⁸⁵⁻⁹⁰, а также отдельные измерения констант скоростей реакций радикалов с мономерами и передатчиками цепи⁷⁸.

Сведения о реакционной способности радикалов получены в системах, где полимерные радикалы окружены реагирующими молекулами. Этот случай реализуется, во-первых, при взаимодействии радикалов с соседними молекулами своего полимера и, во-вторых, при реакциях полимерных радикалов, распределенных в матрице химически активного низкомолекулярного вещества. На этом принципе основан метод изучения реакционной способности полимерных радикалов в разбавленных замороженных растворах^{23, 91, 92}. Полимерные радикалы инициируют механической обработкой раствора.

При механическом измельчении разбавленных замороженных растворов макромолекулы разрываются по связям основной цепи и возникают концевые полимерные радикалы R_0 , которые далее реагируют с окружающими их молекулами растворителя. В процессе измельчения мелкие частицы деформируются, отдельные слои материала перемещаются друг относительно друга; в таких условиях скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ. Тогда:

$$\frac{d[R_0]}{d\tau} = W - k_i [R_0] [M] \quad (17)$$

и

$$\alpha = \frac{1}{k_i [M] \tau} (1 - e^{-k_i [M] \tau});$$

$$\text{при } \tau \gg k_i [M] \quad \alpha \simeq \frac{1}{k_i [M] \tau} \quad (18)$$

где: W — скорость образования полимерных радикалов R_0 , τ — продолжительность диспергирования, k_i — константа скорости взаимодействия радикалов R_0 с окружающими их молекулами реагирующего вещества M , R — концентрация радикалов — про-

дуктов реакции, $\alpha = \frac{[R_0]}{[R_0] + [R]}$, $(1 - \alpha)$ —

степень превращения.

Обычно точность определения величины α по спектрам ЭПР невелика и этим методом можно оценить лишь порядок величины константы скорости.

В литературе почти нет строгих и систематических данных о температурной зависимости скорости элементарных реакций полимерных радикалов в твердой фазе, и для оценки энергии активации приходится пользоваться приближенными приемами. В том случае, когда полимерный радикал и реагирующая с ним молекула находятся в одной клетке как бы в состоянии непрерывного контакта, скорость реакции будет максимальной, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса не может превышать 10^{13} сек⁻¹. Превращения

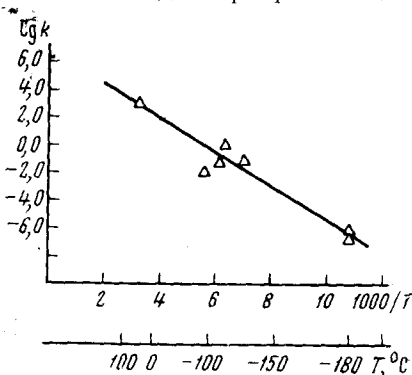


Рис. 7. Зависимость константы скорости от температуры для реакции присоединения некоторых мономеров к радикалам $\sim \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ (стирол, α -метилстирол, метилакрилат, акриловая кислота).

В литературе почти нет строгих и систематических данных о температурной зависимости скорости элементарных реакций полимерных радикалов в твердой фазе, и для оценки энергии активации приходится пользоваться приближенными приемами. В том случае, когда полимерный радикал и реагирующая с ним молекула находятся в одной клетке как бы в состоянии непрерывного контакта, скорость реакции будет максимальной, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса не может превышать 10^{13} сек⁻¹. Превращения

радикалов в обычных условиях можно обнаружить, если их концентрация заметно изменяется на протяжении часов или десятков часов, т. е. $k \approx 10^{-4} \div 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Отсюда:

$$E \leq 2,3RT \lg \frac{k_0}{k} \text{ или } E \leq 80T. \quad (19)$$

Таким образом, если известна температура, при которой протекает та или иная элементарная реакция, то можно оценить верхний предел возможных значений энергии активации. Так, например, из соотношения (19) следует, что при температуре кипения азота (80°K) не будут наблюдаться реакции с энергией активации, превышающей 6 ккал/моль.

Для свободных радикалов характерны реакции присоединения, замещения, распада и соединения. Все эти классы элементарных реакций играют большую роль в химии и физико-химии полимеров; они протекают при действии ионизирующих излучений, γ -Ф облучении, механических воздействиях, старении и утомлении, химической модификации, термической и термоокислительной деструкции полимерных материалов и т. п. Литературные данные об элементарных реакциях в твердой фазе отрывочны, чаще всего авторы ограничиваются описанием факта взаимодействия и анализом продуктов реакции; реже измерены константы скорости, и лишь в единичных случаях определены энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Ниже рассмотрены результаты исследований реакционной способности полимерных радикалов при низких температурах в основных классах реакций. Элементарные реакции присоединения, замещения и распада анализируются отдельно от реакций гибели радикалов, скорость которых в твердых полимерах всегда определяется процессами миграции свободной валентности.

1. Элементарные реакции присоединения, замещения и распада

К реакциям присоединения относится взаимодействие полимерных радикалов с веществами, содержащими двойные или тройные связи (в том числе, с ароматическими соединениями), с кислородом, окисью азота и другими ненасыщенными молекулами. Наиболее подробно изучено взаимодействие радикалов с мономерами винилового ряда^{22, 78}.

Константы скорости присоединения мономеров измерены при низких температурах ($80\text{--}100^\circ \text{K}$) в замороженных растворах²². Зависимость константы скорости реакции присоединения для радикалов полиметилметакрилата от температуры в диапазоне $100\text{--}400^\circ \text{K}$ показана на рис. 7 в координатах $\lg k, 1000/T$. Левая верхняя точка соответствует значению константы скорости роста цепи при жидкофазной полимеризации метилметакрилата; в интервале $330\text{--}380^\circ \text{K}$ $k = 6 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{4700}{RT}\right)$ л/моль·сек⁹³; угол наклона прямой установлен по этим данным. Точки в нижней правой части графика соответствуют результатам измерений константы скорости присоединения различных мономеров (стирол, α -метилстирол, метилакрилат**) к радикалам полиметилметакрилата $\text{—CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ в замороженных растворах²². Для различных мономеров значения $k_{100^\circ \text{K}}$ находятся в пределах $10^{-5}\text{--}10^{-4}$ л/моль·сек. Как видно из графика, в твердой фазе при низких температурах

* Твердофазная полимеризация в обзоре не рассматривается.

** Взаимодействие радикалов полиметилметакрилата с метилметакрилатом методом ЭПР наблюдать невозможно.

энергия активации и предэкспоненциальный множитель остаются в первом приближении такими же как и в жидкой фазе при 350—400° К.

К концевым радикалам полиметилметакрилата, полистирола и других полимеров винилового ряда при 100° К легко присоединяются конденсированные ароматические соединения (антрацен, акридин) и хиноны (бензохинон, тетрахлорбензохинон)⁹²; константы скорости присоединения для этих соединений при 100° К изменяются в пределах 10^{-6} — 10^{-4} л/моль·сек.

Наиболее активны в реакциях присоединения при низких температурах полимерные радикалы $-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $-\text{C}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{O}\text{C}\text{O}\text{C}\text{H}_3)$, $-\text{C}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}\text{O}\text{O}\text{C}\text{H}_3)$.

К ним приближаются радикалы $-\text{C}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$. На последнем месте находятся радикалы $-\text{C}\text{H}_2-\dot{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)(\text{C}\text{O}\text{O}\text{C}\text{H}_3)$ и $-\text{C}\text{H}_2-\dot{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$. Присоединение мономеров к серединным радикалам типа $-\text{C}\text{H}\text{Y}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}\text{H}\text{Y}-$ в замороженных растворах не обнаружено. Этот же ряд активностей сохраняется в реакциях с хинонами, антраценом и акридином⁹².

Радикалы $-\text{C}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$ в твердой фазе при низких температурах более активны, чем радикалы $-\text{C}\text{H}_2-\dot{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)(\text{C}\text{O}\text{O}\text{C}\text{H}_3)$, что не согласуется с теорией идеальной реакционной способности и результатами исследований совместной полимеризации мономеров в жидкой фазе⁹³. Можно допустить, что в твердой фазе пространственный фактор играет большую роль, чем в жидкой; поэтому радикалы строения $-\text{C}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}\text{X}$, как правило, более активны, чем радикалы $-\text{C}\text{H}_2-\dot{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)\text{X}$, а радикалы со свободной валентностью в середине цепи типа $-\text{C}(\text{C}\text{H}_3)\text{X}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{C}\text{H}_3)\text{X}$ (полиметилметакрилат и др.) в замороженных растворах совсем не участвуют в реакциях присоединения.

Кислород взаимодействует со всеми алкилзамещенными полимерными радикалами при температурах 150—200° К и ниже^{11, 78, 79, 90, 94, 95}. В результате присоединения образуются перекисные радикалы ($\text{ROO}\cdot$), отличающиеся характерным анизотропным сигналом ЭПР⁵. Перекисные радикалы наблюдали в полиэтилене⁵, полипропилене^{5, 96}, поливинилхлориде^{89, 94}, полистироле⁷⁸, полиметилметакрилате^{78, 85, 95} и других карбо- и гетероцепных полимерах, в том числе природных. Присоединение кислорода изучали в массивных образцах⁷⁹, пленках⁹⁶, стружке⁷⁸ и высокодисперсных порошках⁹⁵. При достаточной толщине материала окисление лимитируется диффузией кислорода вглубь полимера^{78, 79}.

Энергия активации реакции $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$ составляет 6 (тефлон)⁷⁹, 5,3 (полистирол⁷⁸), 5,9 (поливинилацетат⁷⁸), 7,9 ккал/моль (полиметилметакрилат⁷⁸).

Сводку результатов исследования кинетики реакций полимерных радикалов с различными молекулами (O_2 , NO и др.) из газовой фазы см.⁹⁰.

Из реакций замещения изучены, главным образом, реакции отрыва полимерным радикалом атома водорода от соседних макромолекул^{19, 20, 97} или низкомолекулярных соединений со слабыми связями $\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ или $\text{S}-\text{H}$ ⁹². Межмолекулярная передача атома водорода играет, по-видимому, большую роль в процессах стабилизации радикальных состояний в твердых полимерах.

Самой высокой активностью в реакциях $\text{R}\cdot + \text{HR}_1 \rightarrow \text{RH} + \text{R}_1\cdot$ отличаются полимерные радикалы типа $\text{R}-\text{C}\text{H}\text{Y}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ⁹². В замороженных

разбавленных растворах, где HR_1 — ароматический углеводород (толуол, этилбензол, изопропилбензол и др.) в результате реакции при $80\text{--}100^\circ\text{K}$ образуются низкомолекулярные радикалы $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ и т. п.; все они были зарегистрированы методом ЭПР⁶⁴. При переходе от толуола к этилбензолу, в соответствии с падением прочности связи C—H , константа скорости реакции увеличивается в несколько раз, достигая 10^{-5} л/моль·сек. Из соотношения (19) следует, что энергия активации отрыва атома водорода от толуола не может превышать $7\text{--}8$ ккал/моль. Для реакции метильных радикалов с парами толуола при $400\text{--}600^\circ\text{K}$ $k = 10^8 \exp\left(-\frac{8300}{RT}\right)$ л/моль·сек⁹⁸,

т. е. энергия активации передачи атома водорода к радикалам $\text{R—CH}_2\text{—CH}_2$ в твердой фазе меньше или, в крайнем случае, равна энергии активации аналогичной реакции для низкомолекулярных метильных радикалов в газовой фазе.

Для реакции концевых радикалов полиэтилена с соседней цепью: $\text{—CH}_2\text{—CH}_2 + \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \rightarrow \text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{—CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—CH}_2$, которая протекает с измеримой скоростью при 140°K , энергия активации составляет всего 4 ± 1 ккал/моль¹⁹. В то же время, для реакции метильных радикалов с бутаном в газовой фазе $E = 8,3$ ккал/моль⁹⁸. Таким образом, передача атома водорода к радикалам R—CH_2 как в полиэтилене, так и в замороженных растворах ароматических углеводородов (толуол, этилбензол и т. п.) возможна при низких температурах ($110\text{--}140^\circ\text{K}$) и протекает с неожиданно малой энергией активации*.

Радикалы $\text{R—CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{NH}$ и $\text{R—CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{HY}$ менее активны, чем радикалы $\text{R—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и при низких температурах с углеводородами не взаимодействуют⁹². О реакциях этих радикалов со «своими» макромолекулами нет почти никаких сведений. Лишь в полипропилене при 140°K концевые радикалы $\text{—CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ превращаются в серединные¹⁹. В полиметилметакрилате, полистироле и некоторых других полимерах концевые радикалы устойчивы до $330\text{--}350^\circ\text{K}$ и выше (см. табл. 9, 10), что свидетельствует об их малой активности в реакциях передачи атома водорода.

Перекисные радикалы $\text{ROO}\cdot$ реагируют с полимерными молекулами различного строения (поликапролактан, полистирол, полиметилметакрилат и др.), и при $200\text{--}270^\circ\text{K}$ в вакууме можно наблюдать превращение радикалов $\text{ROO}\cdot$ в $\text{R}\cdot$ сопровождающееся обычно заметным падением суммарной концентрации радикалов⁹⁷. Первичным актом является передача атома водорода к перекисному радикалу с образованием полимерного радикала со свободной валентностью в середине цепи. Константа скорости этой реакции была измерена в полиметилметакрилате двумя различными методами (хемилюминесценция и ЭПР)⁹⁷. В диапазоне температур $250\text{--}360^\circ\text{K}$:

$$k = 10^{6 \pm 1} \exp\left(-\frac{12000 \pm 2000}{RT}\right) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

(продукт реакции — радикалы $\text{—C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—C}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COOCH}_3)$). В полипропилене¹⁰⁰ $k = 10^{5.3} \exp\left(-\frac{9000}{RT}\right)$ ($380\text{--}410^\circ\text{K}$).

Для других полимеров данных о скорости этой реакции в литературе

* Метильные радикалы в твердой фазе также отличаются повышенной активностью — отрывают при 77°K атом водорода от молекулы полифенилметилсилоксана⁹⁹.

нет, однако судя по тому, что превращение $ROO\cdot \rightarrow R\cdot$ наблюдается примерно в одном и том же температурном интервале, энергия активации при переходе к другим полимерам сильно не изменяется.

Константы скорости реакций радикалов $R-\dot{C}H_2$, $R-CH_2-\dot{C}NHX$, $R-CH_2-\dot{C}XHY$ и $ROO\cdot$ с рядом соединений, обладающих подвижным атомом водорода (ароматические амины, фенолы, меркаптаны и др.), приведены в табл. 7⁹². Константы скорости измерены в разбавленных замороженных растворах, где полимерные радикалы окружены молекулами реагирующего вещества (см. 18).

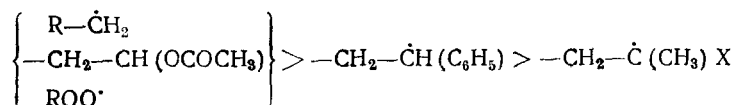
ТАБЛИЦА 7

Константы скорости элементарных реакций замещения для алкильных ($R\cdot$) и перекисных ($ROO\cdot$) полимерных радикалов с некоторыми соединениями при 80–100° K

Реагирующее вещество	Исходный радикал	k , л/моль·сек
$C_6H_5CH_3$, $C_6H_5CH_2CH_3$	$R\cdot$ *	$10^{-6} \div 10^{-5}$
$Z-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, $Z=H$, $C(CH_3)_3$	$R\cdot$ $ROO\cdot$	$\sim 10^{-5}$ $\geq 10^{-4}$
$C_6H_5-NH-C_6H_5$	$R\cdot$ $ROO\cdot$	$10^{-6} \div 10^{-4}$ $\geq 10^{-4}$
C_6H_5-SH	$R\cdot$ $ROO\cdot$	— $\geq 10^{-4}$
$(C_6H_5)_3C-Cl$	$R\cdot$	$10^{-6} \div 10^{-5}$

* $R\cdot = -CHX-CH_2\cdot$, $-CH_2-\dot{C}NHX$, $-CH_2-\dot{C}XHY$

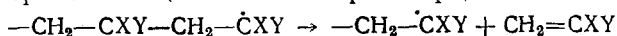
В реакциях замещения полимерные радикалы различного строения отличаются друг от друга по своей реакционной способности значительно сильнее, чем в реакциях присоединения. Радикалы, для которых есть данные об их химической активности в реакциях передачи атома водорода от фенолов, аминов и меркаптанов, можно расположить в следующий ряд⁹²:



где: $X = -CH_3$, $-C_6H_5$, $-COOSCH_3$. Для радикалов $R-\dot{C}H_2$, $-CH_2-\dot{C}H(OCOSCH_3)$ и $ROO\cdot$ константы скорости передачи при 100° K всегда больше 10^{-4} л/моль·сек. Активность перекисных радикалов практически не зависит от строения углеродного скелета. Для радикалов $-CH_2-\dot{C}(CH_3)(COOSCH_3)$ константа скорости взаимодействия с фенолами и аминами при 100° K меньше 10^{-7} л/моль·сек.

Реакции распада полимерных радикалов играют большую роль при высоких температурах в процессах термической и термоокислительной деструкции^{101, 102}, недавно распад полимерных радикалов был обнаружен и при комнатной температуре⁹⁷.

Простейшей реакцией распада является деполимеризация — отщепление мономера от концевой полимерного радикала:



Отщепление мономера — реакция, обратная полимеризации, и энергия активации ее равна: $E_d = E_p + Q$, где E_p — энергия активации роста цепи при полимеризации и Q — теплота полимеризации. Значения E_d , E_p и Q для отдельных полимеров различного строения приведены в табл. 8. В полиэтилене энергия активации деполимеризации наибольшая

ТАБЛИЦА 8

Некоторые характеристики процессов полимеризации⁹³ и деполимеризации

Мономер	Q , ккал/моль	E_p , ккал/моль	E_d , ккал/моль
Этилен	22,3	5,5 ¹⁰³	27,8
Винилацетат	21,3	4,2	25,5
Стирол	16,1—16,7	7,2	23—24
Метилакрилат	18,7	4,7	23,4
Метилметакрилат	13,0	4,7	17,7

и достигает 28 ккал/моль. Для метилметакрилата характерны низкие значения Q и E_p и деполимеризация является основным направлением реакций распада полиметилметакрилата¹⁰¹.

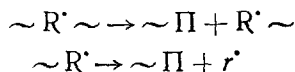
При комнатной температуре ожидаемая скорость деполимеризации полиметилметакрилата равна:

$$W = k_0 \exp\left(-\frac{18000}{1,98 \cdot 290}\right) [R'] = 10^{-2} [R']$$

В образце полимера, содержащем 10^{17} радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$, скорость выделения мономера оказалась близкой к расчетной⁸⁶.

Помимо деполимеризации возможны и другие пути распада полимерных радикалов. В полистироле выделяются главным образом алкилзамещенные производные бензола: толуол, этилбензол, изопропилбензол⁹⁷.

Образование этих соединений связано, по-видимому, с распадом серединных радикалов и дальнейшим отщеплением низкомолекулярных радикалов по реакциям типа:



(здесь: Π — полимер, r' — низкомолекулярный радикал). «Летучие» радикалы r' были обнаружены методом ЭПР в продуктах радикальной деградации полиэтилена и полипропилена при высоких температурах¹⁰². Происходит ли распад серединного радикала $\sim R' \cdot$ и выброс низкомолекулярного радикала r' в один акт или в две стадии — неизвестно.

Кинетические характеристики распада радикалов со свободной валентностью в середине цепи не изучены. В полиметилметакрилате радикалы

$\text{>C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}<$ распадаются при более низкой температуре, чем радикалы $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ ⁸⁶; по-видимому, и в других полимерах радикалы со свободной валентностью в середине цепи распадаются легче концевых. Однако прямых данных, подтверждающих это предположение, пока нет.

2. О природе процессов миграции свободной валентности и гибели радикалов

Реакция гибели радикалов в твердых полимерах является наиболее удобной для исследования природы процессов миграции свободной валентности. Гибель полимерных радикалов может быть связана либо с

ТАБЛИЦА 9

Температурный диапазон гибели полимерных радикалов

Полимер	T _g °K по данным 104, 105	Температура устойчивости, °K			
		R— $\dot{C}H_2$	R— $\dot{C}XY$	«серединные» радикалы	ROO·
Полиэтилен	188	120—140 ^{19, 20}	—	260—280 ^{106, 107}	260—280 ^{106, 108}
Полипропилен	256	<90	120—140 ¹⁹	250—290 ¹⁹	300 ¹⁰⁸
Полиизобутилен	200	<90	200—220	200—220	300—340 ⁹⁶
Полистирол	370	120—140*	330—350 ¹¹¹	—	200—220
Полиметилметакрилат	380—390	<90*	330—350 ^{85, 86, 111}	250—270 ⁸⁶	260—280 ^{86, 97}
Поливиниловый спирт	358	120—140 ^{21*}	—	330—360 ¹⁰⁹	200—220
Полиформальдегид	250	250—270 ⁸⁰	—	350—370 ^{80, 87}	200—220
Поликапролактан	320	120 ²⁰	—	280—290 ¹⁷	

* Данные для замороженных растворов полимеров в инертных растворителях.

ТАБЛИЦА 10

Константы скорости гибели алкильных и перекисных полимерных радикалов

Полимер	Радикалы	E, ккал/моль	lg k ₀ л/моль·сек	Ссылки на литературу
Поливинилацетат		23	15	111*
Полистирол	—CH ₂ — $\dot{C}H(C_6H_5)$	24	14	111*
Полиметилметакрилат	—CH ₂ — $\dot{C}(CH_3)(COOCH_3)$	28	17	85
	—CH ₂ — $\dot{C}(CH_3)(COOCH_3)$	29	17	111*
	$\begin{array}{c} \\ -C-\dot{C}H-C- \\ \end{array}$	26	21	86
	$\begin{array}{c} \\ -C-\dot{C}H-C- \\ \end{array}$			
Полиметилакрилат	—CH ₂ — $\dot{C}H(COOCH_3)$	44	31	34
Полиформальдегид	—O— $\dot{C}H$ —O—	19	14	87
Поливинилхлорид		44	24	88
		38	20	89
Полипропилен		23	14	90
Полиметилметакрилат	Перекисные	17	12	86
	То же	18	12	111**
Поливинилацетат	» »	18	13	111**
Полистирол	» »	18	14	111**

* Приведенные в работе¹¹¹ значения k₀, по-видимому, ошибочны. Значения k₀ в табл. 10 рассчитаны нами по данным рис. 1¹¹¹.** Значения E и k₀ рассчитаны нами по данным рис. 3¹¹¹.

диффузией, либо с химическими механизмами передачи свободной валентности. Анализ условий гибели дает первые сведения о природе процессов перемещения свободной валентности в полимерах различного строения. В табл. 9 собраны данные об устойчивости алкилзамещенных

и перекисных радикалов различных типов в полимерах винилового ряда и полиокисях*. При составлении табл. 9 за меру устойчивости принят температурный диапазон, в котором резко снижается концентрация радикалов данного типа при нагревании образцов. В некоторых полимерах радикалы одного вида исчезают, превращаясь в другие, более стабильные; суммарная концентрация радикалов при этом либо уменьшается, либо сохраняется постоянной.

При строгом подходе устойчивость следует характеризовать величиной константы скорости гибели или постоянными уравнениями Аррениуса k_0 и E . Такие измерения объединены в табл. 10. Они относятся к тем случаям, где гибель радикалов подчиняется уравнению 2-го порядка. При известных k_0 и E можно оценить границы температур устойчивости, т. е. диапазон, в котором времена жизни радикалов снижаются до минут ($10^4 > \tau > 10^2$ сек), а константы скорости гибели находятся в пределах $10 > k_r > 10^{-1}$ л/моль·сек (при гибели по закону реакции II порядка $k_r \simeq 1/\tau[R^\cdot]$; обычно $[R^\cdot] = 10^{-3}$ моль/л). В некоторых полимерах радикалы разных типов (концевые, серединные и перекисные) на воздухе и в вакууме гибнут примерно в одинаковых условиях, при температурах выше температуры стеклования полимера; в этом случае можно ожидать, что большой вклад в процессы перемещения свободной валентности вносит диффузия. К таким полимерам относится прежде всего полиизобутилен (табл. 9). В полистироле, полиметилметакрилате и других полимерах радикалы разных типов сильно отличаются друг от друга по своей устойчивости. Можно полагать, что в этих полимерах механизм миграции свободной валентности определяется не столько гибкостью макромолекул, сколько строением и химической активностью радикала.

Радикалы типа $R-\dot{C}H_2$ устойчивы, как правило, при температурах ниже $150^\circ K$. Диффузионный механизм миграции в этих условиях исключен и исчезновение их связано, скорее всего, с высокой активностью в реакциях внутри- и межмолекулярной передачи атома водорода. На примере полиэтилена (см. стр. 613) видно, что термин «гибель» неточен по отношению к радикалам $R-\dot{C}H_2$: они взаимодействуют с соседней полимерной цепью и превращаются в более стабильные радикалы со свободной валентностью в середине цепи¹⁹. При низких температурах процесс этим и ограничивается. При более высоких температурах ($260-280^\circ K$) реакции гибели развиваются дальше и суммарная концентрация радикалов падает.

Активность радикалов $R-CHX-\dot{C}H_2$ мало зависит от природы заместителя X , и при прочих равных условиях, скорость реакции определяется прочностью $C-H$ -связей полимерной молекулы. В полиэтилене прочность $C-H$ -связей наибольшая и поэтому радикалы $R-\dot{C}H_2$ легче всего обнаружить в этом полимере. Радикалы $R-O-\dot{C}H_2$ менее активны, чем $R-CHX-\dot{C}H_2$ и реакция передачи атома водорода в полиформальдегиде начинает играть роль при температурах выше $250^\circ K$.

Константы скорости и энергия активации гибели радикалов типа $R-CH_2-\dot{C}XY$ измерены в полиметилметакрилате, полистироле, поливинилацетате и некоторых других полимерах (см. табл. 10). Радикалы этого типа сильно отличаются друг от друга по своей устойчивости. В полипропилене (табл. 9) превращения начинаются при $120-140^\circ$, а в

* Устойчивость радикалов зависит от состояния полимера, однако этот вопрос пока систематически не исследован. В кристаллических образцах радикалы более устойчивы, чем в аморфных (полипропилен¹¹⁰, полибутадиен⁶⁷).

полиметилметакрилате и полистироле радикалы стабильны в вакууме до 350° К. Рассмотрим эти крайние случаи.

Радикалы $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ в полипропилене, по-видимому, исчезают по той же схеме, что и радикалы типа $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$: первичным актом является отрыв атома водорода от соседней цепи. Активность радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ в этой реакции должна быть ниже, чем $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, но прочность связи $\text{C}-\text{H}$ в полипропилене на несколько ккал меньше, чем в полиэтилене; поэтому межмолекулярная передача свободной валентности возможна для обоих радикалов при низких температурах.

Радикалы $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ в ряду активности в реакциях замещения занимают одно из последних мест (см. стр. 614), кроме того, в цепи полиметилметакрилата метиленовая группа с подвижным атомом водорода расположена между четвертичными атомами углерода с большими заместителями, и передача свободной валентности стерически затруднена. В то же время, уже при комнатной температуре с достаточной скоростью идет распад (деполимеризация) радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ ⁸⁶. При деполимеризации свободная валентность перемещается вдоль цепи со скоростью k_d звеньев в секунду, и возникает возможность встречи радикалов друг с другом, если предположить, что соединение радикалов друг с другом не требует преодоления энергетического барьера, то константа скорости гибели при таком механизме перемещения свободной валентности равна:

$$k_m = \frac{k_d M}{1000} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

где M — молекулярный вес звена.

$$\text{При } 330^\circ \text{ К } k_d = 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{18000}{1,98 \cdot 330}\right) 10 \text{ сек}^{-1},$$

отсюда $k_m \approx 1 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$; это значение по порядку величины совпадает* с действительной скоростью гибели при 330° К (см. табл. 10), причем соединение каждой пары радикалов сопровождается выделением нескольких молекул мономера⁸⁶. При более высокой температуре скорость гибели становится больше расчетной ($E_{\text{гибели}} = 28 \text{ ккал}$, а $E_d = 18 \text{ ккал}$). По-видимому, при приближении к температуре стеклования не исключена миграция свободной валентности диффузионным путем.

Радикалы со свободной валентностью в середине цепи в полиметилметакрилате теряют устойчивость при 250—270° К и можно предполагать, что подвижность свободной валентности в значительной мере обусловлена не диффузией, а химическими реакциями. При 250—300° К могут играть роль как реакции передачи атома водорода, так и распада радикалов. Отношение скоростей этих реакций зависит от природы полимера:

$$\frac{W_p}{W_d} = \frac{k_{o, п}[M]}{k_{o, д}} \cdot \exp\left(\frac{E_d - E_p}{RT_{\text{уст}}}\right) \quad (20)$$

Здесь: M — концентрация полимера в молях на литр (в большинстве случаев $10 < M < 30 \text{ моль/л}$), $k_{o, п}$ и E_p — предэкспоненциальный множитель и энергия активации передачи атома водорода; можно предполагать, что в твердых полимерах $k_{o, п} \approx 10^{8 \pm 1} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ (см. стр. 613), $k_{o, д}$ и E_d — то же для реакций распада радикалов (по порядку величины $k_{o, д} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ сек}^{-1}$).

* В реальных условиях по мере накопления мономера увеличивается вероятность обратной реакции и перемещение свободной валентности происходит в результате процессов деполимеризации — полимеризации.

Таким образом, $\frac{W_p}{W_d} = 10^{-5 \pm 1} \exp\left(\frac{E_d - E_p}{RT_{уст}}\right)$. При $T_{уст} = 250 - 300^\circ \text{K}$ и $(E_d - E_p) > 8 \text{ ккал/моль}$ всегда $W_p > W_d$; наоборот, при $(E_d - E_p) < 6 \text{ ккал/моль}$ распад будет идти с большей скоростью, чем передача свободной валентности.

В полиэтилене и полипропилене $E_d > 25 \text{ ккал/моль}$, а $E_p < 15 \text{ ккал/моль}$, т. е. $(E_d - E_p) > 10 \text{ ккал/моль}$ и вблизи температуры устойчивости скорость реакции передачи свободной валентности должна быть много больше скорости распада радикалов.

В полимерах с четвертичными атомами углерода в основной цепи E_d не превышает $15 \div 20 \text{ ккал/моль}$ (табл. 8) и $(E_d - E_p)$ мало. В полиметилметакрилате $(E_d - E_p) \leq 5 \div 6 \text{ ккал/моль}$, т. е. гибель радикалов со свободной валентностью в середине цепи должна быть связана с реакциями распада. Этот вывод подтвержден экспериментально: в полиметилметакрилате⁸⁶, полистироле⁹⁷ и других полимерах аналогичного строения гибель всегда сопровождается выбросом низкомолекулярных продуктов, количество которых равно или превышает концентрацию радикалов (в полиолефинах количество летучих продуктов, выделяющихся при $T \leq T_{уст}$ на 1—3 порядка величины меньше, чем в полиметилметакрилате¹¹²).

За распадом следует цепочка дальнейших превращений, вызывающих перемещение свободной валентности и соединение радикалов. В полиметилметакрилате возможны следующие реакции⁸⁶:

1. Распад радикалов: $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CXU}- \rightarrow -\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + +\text{CXU}=\text{CH}-\text{CXU}-$.
2. Деполимеризация с выделением нескольких мономерных звеньев.
3. Стабилизация: $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + -\text{CXU}-\text{CH}_2-\text{CXU}- \rightarrow -\text{CXU}-\text{CH}_3 + +\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CXU}-$ или $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_2=\text{CXU} \rightarrow -\text{CXU}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}\text{X}$;

4. Соединение подвижного активного радикала $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ с неподвижными $-\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CXU}-$ или $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}\text{X}$.

В полистироле⁹⁷ распад сопровождается выбросом низкомолекулярных радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и др., которые диффундируют в глубь полимера и либо соединяются с неподвижными радикалами, либо отрывают атом водорода и превращаются в насыщенные соединения: толуол, этилбензол и др.

Распад всегда приводит к перемещению свободной валентности. Перемещение может происходить благодаря сокращению концов распавшейся цепи, деполимеризации, образованию и диффузии низкомолекулярных радикалов и т. д. В результате миграции радикалы со свободной валентностью в середине цепи частично гибнут, а частично стабилизируются, т. е. превращаются в более устойчивую форму (например, в полиметилметакрилате и полистироле — в радикалы типа $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}\text{X}$ и $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{NH}\text{X}$). Доля погибших радикалов

$$\omega = \frac{[\dot{\text{R}}_0] - [\dot{\text{R}}_{\text{стаб}}]}{[\dot{\text{R}}_0]} \quad (21)$$

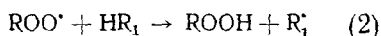
зависит от соотношения скоростей реакций соединения и стабилизации. В полиметилметакрилате $\omega \approx 0,4$ ^{86, 97}.

Перекисные радикалы в большинстве полимеров винилового ряда гибнут почти в том же интервале температур, что и радикалы со свободной валентностью в середине цепи.

Превращение алкилзамещенных радикалов типа II и III в перекисную форму



почти всегда равносильно увеличению активности в реакциях передачи атома водорода:



Казалось бы, что в присутствии кислорода многократное чередование реакций (1) и (2) должно привести к миграции свободной валентности и гибели радикалов¹¹¹. Такой механизм миграции представляет собой цепное неразветвленное окисление полимера. Однако в большинстве случаев длина цепи мала, количество молекул кислорода, поглощающихся при гибели одного радикала, составляет: в полиэтилене 5¹⁰⁶, полипропилене 3÷6⁹⁶, поливинилхлориде 3÷7^{94, 96}, полиметилметакрилате 1,5⁹⁷. Таким образом, этот простейший на первый взгляд путь нельзя рассматривать как основной и единственный механизм миграции свободной валентности в присутствии кислорода.

Особенность реакции (2) заключается в том, что в результате отрыва атома водорода образуются радикалы со свободной валентностью в середине цепи, устойчивость которых примерно такая же как и радикалов ROO^\bullet . Следовательно, реакция (2) вызывает дальнейшее перемещение свободной валентности по механизму, специфичному для данного полимера. В полиолефинах — это может быть эстафетная передача свободной валентности^{94, 107}. В полиметилметакрилате и полистироле — это распад радикалов со свободной валентностью в середине цепи с выбросом низкомолекулярных продуктов⁹⁷. Миграция совершается достаточно быстро, быстрее окисления образовавшихся алкилзамещенных радикалов. Следующая молекула кислорода присоединяется к уже стабилизировавшимся продуктам распада. Поэтому многие закономерности гибели перекисных радикалов и радикалов со свободной валентностью в середине цепи близки между собой⁹⁷ (одинаковый состав летучих продуктов, одинаковая устойчивость и т. п.).

* * *

Из двух частей обзора первая часть — радиоспектроскопическая, по-видимому, будет оставлять более законченное впечатление, чем вторая — химическая. Неравноценность этих разделов отражает сегодняшнее состояние исследований структуры и свойств полимерных радикалов.

Одна из основных задач радиоспектроскопии полимерных радикалов — это изучение взаимосвязи между строением радикалов и их спектрами ЭПР. Работы в этой области еще далеки от завершения, но за последние несколько лет значительно продвинулись вперед. Два — три года назад расшифровке одного спектра посвящались десятки исследований, а сейчас уже обсуждается возможность предсказания сверхтонкой структуры спектров простейших радикалов.

Исследования элементарных радикальных реакций в твердых полимерах находятся на более ранней стадии развития: еще не сложились теоретические представления и нет единого мнения о формально-кинетических закономерностях, многие выводы пока приходится сравнивать с результатами исследований аналогичных реакций в жидкой и газовой фазах. Однако уже появились оценки кинетических констант радикальных реакций в твердой фазе, обсуждается элементарный механизм сложных процессов, таких как миграция и гибель радикальных состояний, окисление и др. Можно надеяться, что в ближайшее время появятся более серьезные обобщения и выводы о природе реакций радикалов в твердых полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, ДАН, **122**, 1053 (1958).
2. А. Г. Киселев, М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, Высокомол. соед., **2**, 1678 (1960).
3. А. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Е. Г. Фурман, ДАН, **156**, 1147 (1964).
4. M. Kashiwagi, J. Polymer Sci., **A1**, 189 (1963).
5. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомол. соед., **1**, 1805 (1959).
6. Э. Н. Телешов, В. А. Шарпаты, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Ж. структ. химии, **5**, 627 (1964).
7. S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 1488 (1960).
8. E. Schneider, M. Day, G. Stein, Nature, **168**, 645 (1951).
9. M. G. Ormerod, A. Charlesby, Polymer, **5**, 67 (1964).
10. R. E. Michel, F. W. Charman, T. Y. Mao, J. Polymer Sci., **A1**, **5**, 677 (1967).
11. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомол. соед., **1**, 1374 (1959).
12. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, **29**, 358 (1959).
13. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, В. А. Закревский, Физ. тв. тела, **3**, 2841 (1961).
14. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед., **1**, 865 (1959).
15. П. Ю. Бутягин, ДАН, **140**, 145 (1961).
16. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, И. В. Колбанев, В. А. Радциг, Тр. Всесоюз. совещ. по изучению свойств твердого тела методами магнитного резонанса, Атомиздат, 1966, стр. 414.
17. С. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, ДАН, **159**, 303, 1964.
18. P. Matthis, J. Schlag, E. Schwartz, Angew. Chem., **77**, 332 (1965).
19. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомол. соед., **9A**, 2549 (1967).
20. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, Физ. тв. тела, **9**, 1434 (1967); **10**, 1699 (1968).
21. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомол. соед., **7**, 922 (1961).
22. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Там же, **9B**, 525 (1967).
23. П. Ю. Бутягин, ДАН, **148**, 129 (1963).
24. H. Fischer, Naturforsch., **19A**, 866 (1964).
25. H. Fischer, Makromol. Chem., **98**, 179 (1966).
26. H. Fischer, G. Giacometti, Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 329.
27. K. Takakura, B. Ranby, J. Polymer Sci., **B5**, 83 (1967).
28. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомол. соед., **1**, 132 (1959).
29. G. K. Fraenkel, J. M. Hirson, C. Walling, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3606 (1954).
30. N. M. Atherton, H. Melville, D. H. Whiffen, J. Polymer Sci., **34**, 199 (1959).
31. D. I. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, Trans. Faraday Soc., **54**, 409 (1958).
32. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, J. Polymer Sci., **34**, 181 (1959).
33. R. Benasson, K. Leibler, R. Marx, H. Szwarc, Arch. Sci. (Geneva), **13**, 303 (1960).
34. H. Yoshida, T. Kodaira, K. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Japan., **37**, 1531 (1964).
35. Y. Shioji, S. Ohnishi, I. Nitta, J. Polymer Sci., **A1**, 3373 (1963).
36. J. H. O'Donnell, B. McGarvey, H. Morawetz, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2322 (1964).
37. B. Klein, M. D. Scheer, J. Phys. Chem., **62**, 1011 (1958).
38. C. Chachaty, M. C. Schmidt, J. Chem. Phys. et phys.-chim. biol., **62**, 527 (1965).
39. T. Cole, H. C. Heller, J. Chem. Phys., **42**, 1668 (1965).
40. Б. Н. Шелимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, ДАН, **134**, 145 (1960).
41. L. A. Wall, R. B. Ingalls, J. Chem. Phys., **41**, 1112 (1964).
42. I. N. Herak, W. Gordy, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **55**, 1373 (1966).
43. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962.
44. R. Lefebvre, J. Maruani, J. Chem. Phys., **42**, 1480 (1965).

45. H. M. McConnell, C. Heller, T. Cole, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 766 (1960).
46. R. W. Fessenden, R. M. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963).
47. H. M. McConnell, D. B. Chesnut, Там же, **28**, 107 (1958).
48. H. Heller, H. M. McConnell, Там же, **32**, 1535 (1960).
49. H. Fischer, *Naturforsch.*, **20-A**, 428 (1965).
50. H. Fischer, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 529 (1964).
51. D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **29**, 43 (1958).
52. V. T. Dixon, R. O. C. Norman, *Nature*, **196**, 891 (1962).
53. V. T. Dixon, R. O. C. Norman, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 97.
54. V. T. Dixon, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, 1963, 3119.
55. O. H. Griffith, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2644, 2655 (1965).
56. В. А. Толкачев, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, ДАН, **147**, 643 (1962).
57. E. W. Stone, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1326 (1962).
58. Д. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
59. C. Heller, *J. Chem. Phys.*, **36**, 175 (1962).
60. H. Yoshida, B. Rånby, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2289 (1965).
61. P. Kouřim, K. Vacek, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 415 (1965).
62. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса, Теоретически рассчитанные многокомпонентные симметрические спектры, Изд. АН СССР, М., 1962.
63. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, *Высокомол. соед.*, **10A**, 240 (1968).
64. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, Там же, **9B**, 103 (1967).
65. K. Tsuji, H. Yoshida, K. Hayashi, S. Okamura, *Polymer Letters*, **5**, 313 (1964).
66. H. L. Browning, H. D. Ackermann, H. W. Patton, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **4**, 1433 (1966).
67. K. Hukuda, N. Kusumoto, I. Kawano, M. Takayanagi, *Polymer Letters*, **3**, 743 (1965).
68. I. D. Rubin, L. H. Huber, Там же, **4**, 337 (1966).
69. Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий, В. И. Шамшев, Н. Я. Бубен, *Высокомол. соед.*, **4**, 690 (1962).
70. П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанев, В. А. Радциг, *Физ. тв. тела*, **5**, 2257 (1963).
71. B. R. Lou, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2251 (1963).
72. M. Iwasaki, T. Ichikawa, K. Toriguama, Там же, **B5**, 423 (1967).
73. P. B. Ayscough, S. Munari, Там же, **B4**, 503 (1966).
74. Т. М. Бирнштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул. «Наука», М., 1964.
75. E. L. Cochran, F. J. Adrian, V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1161 (1961).
76. С. Е. Бреслер, Г. М. Захаров, С. В. Кириллов, *Высокомол. соед.*, **3**, 1072 (1961).
77. F. Bueche, W. M. Cashin, P. Debye, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1956 (1952).
78. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, *Кинетика и катализ*, **6**, 820 (1965).
79. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, *Высокомол. соед.*, **1**, 1634 (1959).
80. I. Frank, E. Rabinowitch, *Trans. Faraday Soc.*, **70**, 120 (1934).
81. M. Iwasaki, T. Ishikawa, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2851 (1967).
82. Я. С. Лебедев, ДАН, **171**, 378 (1966).
83. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, *Кинетика и катализ*, **5**, 1020 (1964); **6**, 48 (1965).
84. Я. С. Лебедев, Там же, **8**, 245 (1967).
85. S. I. Ohnishi, I. Nitta, *J. Polymer Sci.*, **38**, 451 (1959).
86. П. Ю. Бутягин, ДАН, **165**, 103 (1965).
87. М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Г. В. Чубарова, А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, *Высокомол. соед.*, **5**, 1339 (1963).
88. З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, А. Е. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Там же, **4**, 64 (1962).
89. Z. Kuri, H. Ueda, S. Shida, *J. Chem. Phys.*, **32**, 371 (1960).
90. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, *Высокомол. соед.*, **5**, 1608 (1963).
91. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, ДАН **159**, 595 (1964).
92. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, *Кинетика и катализ*, **9**, 1016 (1968).
93. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
94. B. R. Lou, *J. Phys. Chem.*, **65**, 58 (1961).
95. П. Ю. Бутягин, *Международ. симп.*, см.²⁶, стр. 326.
96. H. Fisher, K. H. Hellwege, P. Neudörfl, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2109 (1965).
97. П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанев, А. М. Дубинская, М. У. Кислюк, *Высокомол. соед.*, **10A**, 2265 (1968).

98. A. F. Trotman-Dickenson, *Quart. Rev.*, **7**, 198 (1953).
99. Э. Л. Жужгов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, *Радиационная химия полимеров*, «Наука», М., 1966, стр. 224.
100. I. C. W. Chien, C. R. Boss, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **5**, 3091 (1967).
101. Н. Грасси, *Химия процессов деструкции полимеров*, ИЛ, М., 1959.
102. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, *ЖФХ*, **41**, 2951 (1967).
103. D. Pinder, L. Loy, *Canad. J. Chem.*, **35**, 588 (1957).
104. R. F. Boyer, *Rubber Chem. and Technol.*, **36**, 1303 (1963).
105. С. А. Гликман, *Введение в физическую химию высокополимеров*, Изд. Саратовского ун-та, 1959.
106. E. I. Lawton, R. S. Pawell, J. S. Balwit, *J. Polymer Sci.*, **32**, 277 (1958).
107. F. Craso, A. J. Arvia, M. Dole, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2449 (1962).
108. S. I. Ohnishi, S. I. Sugimoto, I. Nitta, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 605, 625 (1963).
109. А. Д. Гришина, *ДАН*, **150**, 809 (1963).
110. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. И. Тупиков, В. И. Цивенко, *Высокомол. соед.*, **5**, 71 (1963).
111. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, Ф. Сеч, П. Смейтек, *Физ. тв. тела*, **5**, 675 (1963).
112. В. А. Радциг, В. С. Пудов, П. Ю. Бутягин, *Высокомол. соед.*, **9Б**, 414 (1967).

Институт химической физики
АН СССР, Москва