

Indikácia hladiny makroradikálov metódou EPR pri termickej deštrukcii polydiénov*

A. TKÁČ, Z. FRAIT, M. ONDRIS

Vedecký ústav fyzikálnej chémie makromolekúl a uhlvodíkov pri Katedre fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Fyzikální ústav Československé akademie věd, Praha

Poukázali sme na to [1], že sa za určitých podmienok v tuhej fáze prírodného kaučuku absorbuje mikrovlnná zložka v pásme 9200 MHz pri intenzite magnetického poľa 2900 Oe, čomu zodpovedá spektroskopický rozlišovací faktor $g \doteq 2.2$. Táto hodnota je značne väčšia než g faktor 2,00 prislúchajúci stabilným voľným radikálom alebo radikálom budeným tvrdým žiarením. Korelácia výsledkov dosiahnutých metódou elektrónovej paramagnetickej rezonancie (EPR) a na základe analýzy kinetických kriviek oxydácie vymedzila hlavné parametre, ktoré určujú reprodukovateľnosť uvedeného javu [1,2]. Intenzita, tvar a časové zmeny rezonančného signálu sú funkciou stôp kyslíka vo vzorke redoxných systémov (napríklad vo forme prírodných anti-oxydantov) a teplotného režimu budenia makroradikálov. Proces obohacovania sa uskutočňoval v celosklených alebo kremenných aparatúrach, v ktorých sa vzorky pozbavili sorbovaného kyslíka. V zariadení bolo možné rýchle schladíť vzorky na teplotu tekutého dusíka v inertnom prostredí.

Nevýhoda tejto pôvodnej metódy spočívala v tom, že schladené vzorky po obohacovaní procese treba premiestiť bez kontaminácie kyslíkom v manipulátoroch do rezonančnej dutiny, pričom sa dá ťažko vyhnúť kondenzácii stôp vlhkosti na vzorkách a vylúčiť zmenu teploty. Zmeny EPR signálov nie je možné sledovať bezprostredne, pričom s časovým oneskorením a zmenou teploty sú spojené i zmeny v hladine radikálov. Vypracovali sme experimentálnu metódu, pri ktorej termická generácia prebieha v rezonančnej dutine módu H_{012} , čo umožňuje kontinuitne sledovať zmeny rezonančných spektier s časom.

Kvalitatívne i kvantitatívne merania touto technikou pri prírodnom kaučuku rôznej proveniencie a čistoty a pri rozličných komerčných druhoch polyizoprénu poukazujú na to, že vo všeobecnosti opisované mechanizmy tepelnej degradácie a sieťovania pri uvedených diénových typoch makromolekúl sú len hrubým štatistickým vyjadrením zložitých elementárnych procesov.

* Prednesené na Konferencii o chemických premenách polymérov v Smoleniciach 12. až 15. septembra 1962.

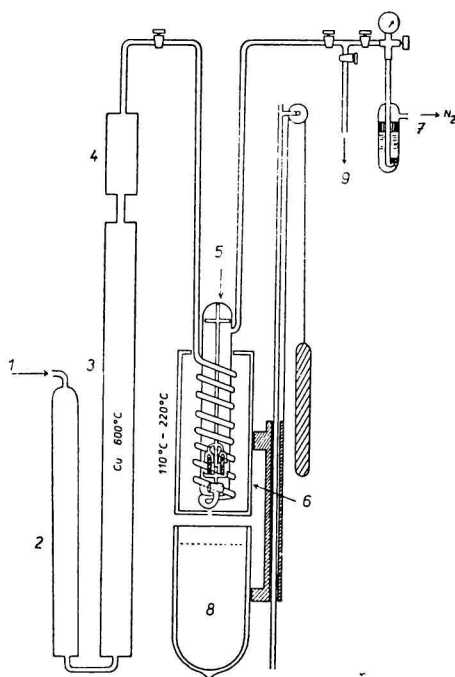
Experimentálna technika

Vzorky o rozmere 5×8 mm boli vyrábané z 1 až 2 mm hrubých listov bieleho krepu. Prírodný kaučuk bol rôzneho pôvodu a rôznym spôsobom prečistený a deproteinizovaný. Deproteinizovaný kaučuk „CD-krep“ firmy Plant. Colonial Prod. Ltd. sa čistil koaguláciou a dialýzou. Obsahoval 0,1 % dusíka a 0,04 % popola. Kaučuk značky „Superior quality Pale Crep XI“ mal obsah dusíka 0,32 % a obsah popola 0,01 %. „Čistený krep“ z indonézskeho Výskumného ústavu kaučuku v Bogore sa pripravil z latexu v inertnej atmosfére, mal najnižší obsah dusíka 0,05 %, popola 0,05 % a acetónom vylúhovateľných podielov 1,6 %. Fyzikálne parametre tejto vzorky podrobne opisali G. V. Schulz a spolupracovníci [3, 4]. Vzorky polyizoprénu o rovnakej veľkosti sa pripravili z koagulátov, pričom sa použila komerčná vzorka Ameripol-SN s vysokým obsahom 1,4-*cis*-polyizoprénu, pripravená na báze Zieglerových katalyzátorov (0,1 % Ti, 0,2 % Al ako zvyšky katalyzátora, 2 % antioxydantov). Prímesi, pri ktorých sa sledoval ich katalytický efekt (S, FeCl₃, CuCl₂), pridávali sa odparením z etanolového roztoku alebo vo forme jemného prášku naneseného medzi dva kaučukové listy, ktoré sa potom zlisovali pri 60 °C tlakom 6000 kp/cm². Čo možno rovnomerné rozdelenie prímiesi vo vzorke sa dosiahlo voľnou difúziou v inertnej atmosfére pri 60 °C v priebehu dvoch až troch dní. Rovnakou technikou sa i pre kalibračné účely pridal do vzoriek stabilný voľný radikál α, α' -difenyln- β -pikrylhydrazyl (DPPH).

Tuhé kaučukové vzorky po zatavení do celosklených aparatúr sa účinne pozbavili sorbovaného vzdušného kyslíka viacnásobnou evakuáciou na 10^{-4} tor a opakovaným presycovaním vysokočisteným „žiarovkárskeým“ dusíkom pri 3 atm. Dusík po prechode kolónou so silikagélom sa na medených stružlinách vyhriatyh na 600 °C pozbavil stôp kyslíka. Obsah kyslíka v inertnom prostredí po prechode vzorkami sa sledoval kolorimetricky [5], kým sa neznižil pod 0,0001 obj. %. Odplynenie a desorpcia trvala najčastejšie 14 dní, pričom sa urobilo približne 30 opísaných operácií. Do systému celosklených alebo kremenných nádob sa inertný plyn prevádzal cez špirálové rúrky, kde sa predhrial alebo schladil podľa toho, či na nádoby boli nasadené tepe- račné piecky alebo Dewarove nádoby

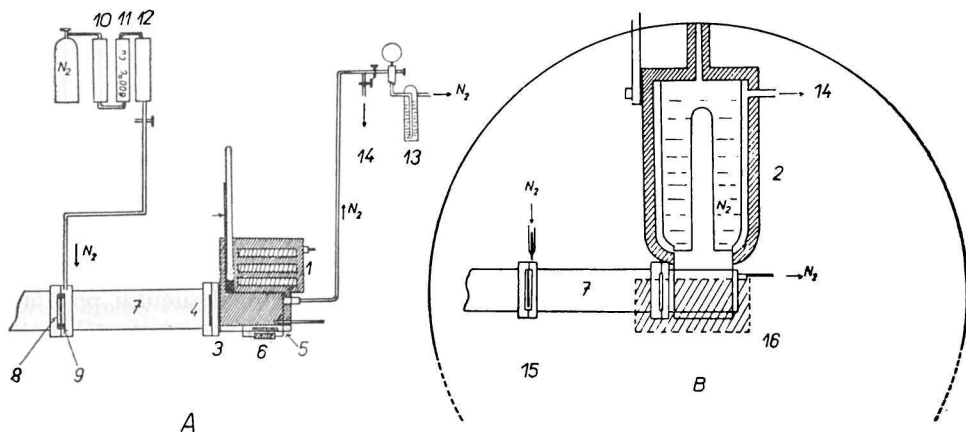
Obr. 1. Zariadenie na odplynenie a tepelné spracovanie vzoriek v inertnom prostredí s možnosťou rýchleho schladenia.

1. vstup dusíka (3 atm); 2. kolónu so silikagélom; 3. kolónu s medenými špirálami vyhriata na 600 °C; 4. filter so sklenou vatou; 5. kremenná nádoba so zatavenými vzorkami v kremennom ráme; 6. pohyblivá piecka spojená s Dewarovou nádobou; 7. výstup dusíka po prechode redukčným ventilom a farebným indikátorom na stanovenie stupňa vyčistenia; 8. Dewarova nádoba s tekutým dusíkom; 9. prípoj na vákuový agregát 10^{-4} tor.



s tuhým CO_2 , prípadne s tekutým dusíkom (obr. 1). Stopové hydroperoxydické skupiny vo vzorkách sa rozložili udržaním kaučuku pri 60°C v inertnom prostredí 7 až 14 dní, kým proces obohatenia sa uskutočnil pri $130\text{--}200^\circ\text{C}$ po dobu 100 až 4000 minút pri pretlaku 3 atm N_2 . Rýchlosť rekombinácie radikálov sa spomalila rýchlym schladením na -195°C . Prúdiaci dusík v kremenných nádobách ponorených do tekutého N_2 sa priamo kondenzoval na vzorkách. V priebehu 1 minúty sa takto vzorky z teploty 200°C schladili na teplotu tekutého dusíka. Vzorky v manipulátore v inertnom prostredí sa prekladali do rezonančnej dutiny EPR spektrometra, pokiaľ sa celý proces obohacovania nerobil priamo v rezonančnej dutine. Osvedčil sa kombinovaný postup, pri ktorom sa vzorky v sklenených nádobách rovnakým spôsobom odplynili alebo sa v nich urobil rozklad stopových hydroperoxydických skupín a potom proces obohacovania pokračoval už v rezonančnej dutine.

Pre tento účel sa vypracovala experimentálna technika, ktorou sa dá kontinuálne sledovať zmena rezonančných signálov s teplotou a súčasne urobiť rýchle zníženie teploty výmenou vyhrievacieho bloku na rezonančnej dutine Dewarovou nádobou s tekutým



Obr. 2. Úprava rezonančnej dutiny pre sledovanie zmien EPR signálov s teplotou. A. rezonančná dutina s vyhrievacím blokom; B. rezonančná dutina s Dewarovou nádobou s tekutým dusíkom.

1. vyhrievací blok; 2. Dewarova nádoba; 3. rezonančná dutina s teplomerom a termočlánkami T_1 , T_2 ; 4. strieborná clona; 5. vzorka; 6. modulačná cievka; 7. vlnovod z nehrdzavejúcej ocele; 8. sludové okienko; 9. gumové tesnenie; 10. kolóna so silikagélom; 11. medené špirály vyhriate na 600°C ; 12. filter so sklenenou vatou; 13. výstup dusíka z rezonančnej dutiny cez redukčný ventil a farebný indikátor; 14. prípoj na vákuový agregát; 15. pólkový nástavec magnetu; 16. tepelná izolácia z penovej gumy.

dusíkom (obr. 2). Pozlátaná rezonančná dutina módu H_{012} , uzavretá striebornou clonkou a opatrená výpustným otvorom ($\varnothing 1\text{ mm}$) pre prechádzajúci dusík, je pripojená na vlnovod z nehrdzavejúcej ocele (s relatívne nízkou tepelnou vodivosťou), do ktorého otvorom cez čelnú prírubu vstupuje inertný plyn, prípadne kyslík. Pri tejto úprave sa na sludovom okienku, ktoré cez gumové tesnenie prilieha na vlnovod z nehrdzavejúcej ocele, pri schladení rezonančnej dutiny na teplotu tekutého dusíka nezrazí vodná para, keďže vstupujúci plyn udržuje teplotu na oboch stranách sludového okienka na 20°C . Vyhrievací blok je nasunutý na rezonančnú dutinu a je opatrený teplomerom a termočlánkami. Teplota odporovce vyhrievaného bloku sa reguluje autotransfómatorom,

pričom pri postupnom zvyšovaní teploty ca o 25 °C sa teplota ustalaže asi za 10 minút. Rezonančný signál sa derivačne zaznamenáva relatívne rýchle v priebehu 1 až 2 minút alebo po etapách po korekčnom doladení dutiny. Po výmene vyhrievacieho bloku kovovou Dewarovou nádobou s evakuovaným plášťom s tekutým dusíkom a po nasadení izolácie z penovej gummy sa teplota v dutine za stáleho privádzania dusíka ustáli asi na -150 °C.

Použila sa odrazová metóda s feritovým cirkulátorom pri 9200 MHz. Detekcia reflektovanej energie sa určila kremíkovou diódou (citlivosť spektrometra bola $5 \cdot 10^{11}$ spinov/ ΔH). Derivácia absorpcie sa registrovala moduláciou poľa frekvenciou 120 kHz. Stabilita magnetického poľa bola 0,01 %, mikrovlňnej frekvencie 10^{-7} . Intenzita magnetického poľa sa určovala jadrovou rezonanciou s presnosťou 0,01 %. Relatívna intenzita rezonančného signálu I sa korigovala na rovnakú citlivosť I/c . Šírka čiar ΔH sa určila v Oe ako vzdialenosť medzi inflexnými bodmi derivačného signálu. Na vzájomné porovnanie rozličných rezonančných signálov sa do vzoriek pridal vnútorný štandard DPPH o koncentrácii 0,1—0,3 % na váhu vzorky (0,1 g), ktorého poloha signálu a g faktor sa s teplotou nemení.

Výsledky a diskusia

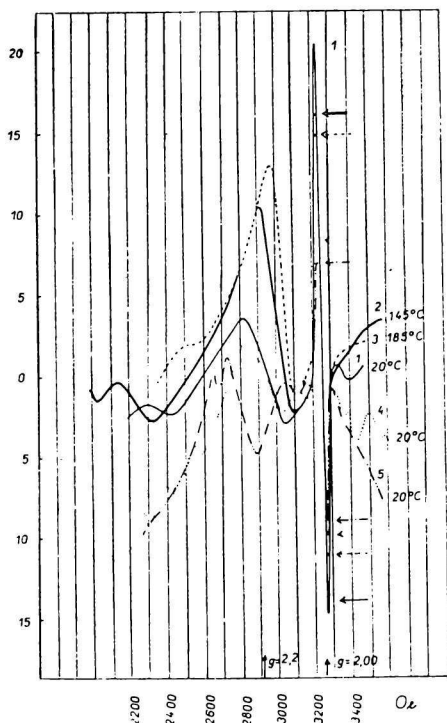
Vykonalí sme analýzu charakteristických spektrálnych parametrov, ktoré súvisia s nezvyklým rezonančným signálom absorbujúcim za laboratórnej teploty, najčastejšie pri 2900—2950 Oe, a pozorovaným pri prírodnom kaučuku, ako aj pri polyizopréne. Zistilo sa, že poloha, intenzita a šírka rezonančného signálu, ktorý sa vytvoril v deproteinizovanom kaučuku po 1500 minútach tepelného spracovania v inertnom prostredí pri 160 °C, je funkciou teploty. Na kalibráciu spektrálnych parametrov sa použil vnútorný štandard DPPH s definovanou hodnotou faktora $g = 2,0036$ (obr. 3). V rezonančnom zázname sa okrem úzkej čiary DPPH pozoruje pás pri 2950 Oe o šírke ΔH 200 Oe s $g = 2,21$, ktorý sa so zvyšujúcou teplotou zužuje ca na 120 Oe a súčasne sa posúva stred symetrie k nižším hodnotám g faktora 2,13, t. j. bližšie do oblasti charakterizujúcej voľný elektrón (3260 Oe). Zmena Δg sa vzhľadom na DPPH určila podľa vzťahu [6] (str. 57):

$$\Delta g = \frac{\Delta H'}{H_x} \cdot 2,0036, \quad \Delta H' = H_{\text{DPPH}} - H_x.$$

(H_{DPPH} , H_x sú stredy symetrie príslušných spektier v Oe.)

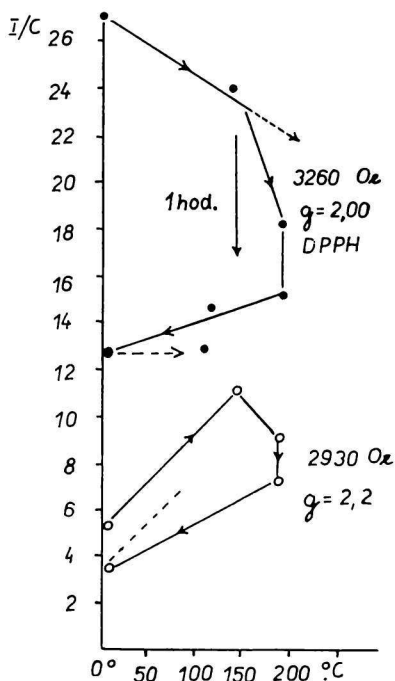
Zistilo sa, že g faktor sa posunuje najčastejšie v intervale 2,24—2,13 pri zvýšení teploty z 20 °C na 200 °C.

Zúženie je spojené so zvýšením intenzity signálu, kým za tých istých podmienok signál DPPH s teplotou klesá. Nad 140 °C sa v spektre objavuje nový užší pás pri 2200 Oe. Signál po schladení a pripustení kyslíka pri 20 °C do rezonátora sa natrvalo deformuje. Aj keď nie je doteraz možné jednoznačne určiť mechanizmus spôsobujúci zmenu šírky čiary s teplotou, môžeme pred-



Obr. 3. Zmeny rezonančného signálu s teplotou. Deproteinizovaný kaučuk po tepelnom spracovaní 1500 minút pri 160 °C v dusíku (3 atm) s 0,1 % DPPH na 0,1 g vzorky.

1. pri 20 °C v N₂; 2. pri 145 °C v N₂; 3. pri 185 °C v N₂; 4. po schladení na 20 °C v N₂; 5. po kontaminácii kyslíkom pri 20 °C.

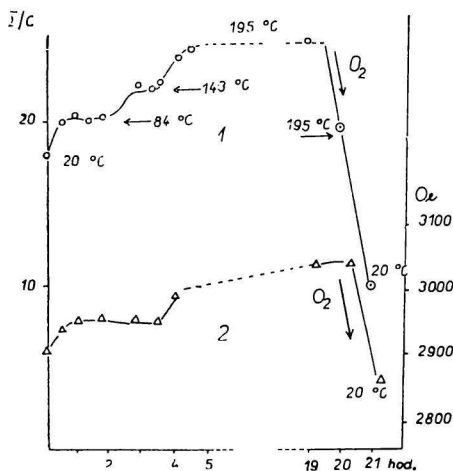


Obr. 4. Zmena intenzity EPR signálu s teplotou pri postupnom vyhrievaní a schladení. Deproteinizovaný kaučuk tepelne spracovaný 1500 minút pri 160 °C v inertej atmosfére s vnútorným štandardom 0,1 % DPPH.

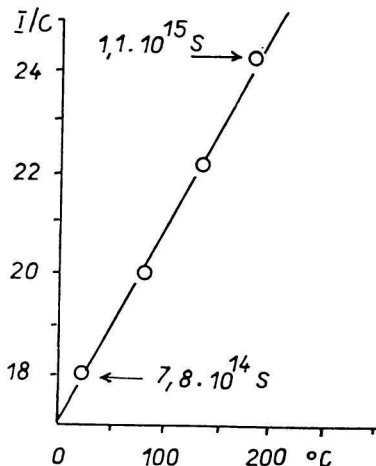
pokladať, že sa uplatňuje paralelne viacej typov interakcií, či už dipolárne spin-spinových alebo spin-orbitových medzi jednotlivými makromolekulovými reťazcami, prípadne prítomnými stopovými redoxnými systémami. Tieto mimoriadne pevné interakčné efekty skracujú relaxačné časy, čo vedie k rozšíreniu čiary [6] (str. 120—133). Zvýšenie termálneho pohybu segmentov zrejme znižuje dipolárne spin-spinové interakcie, čo vedie k zúženiu čiary s teplotou [7—9]. Elektrón, ktorý absorbuje mikrovlnnú zložku, je však relatívne i pri vysokých teplotách pevne viazaný, čo najpravdepodobnejšie súvisí s existenciou π elektrónov v makromolekulovom reťazci. Nevylučuje sa ani delokalizácia elektrónu, čo vedie k podobným spektrám, aké pozorovali W. Gordy a H. Schields [10] pri ožarovaných proteínoch (napríklad pri cystíne). Povaha spektra môže byť i výsledkom silných vnútorných magnetic-

kých efektov, podobne ako pri vytvorení komplexov prírodných kyselín nukleových s proteínmi, ktoré opísal N. N. Semjonov [11].

Relatívnu zmenu v koncentrácii voľných spinov s teplotou udáva súčin $1/2 \cdot I/c \cdot (\Delta H)^2$ a teda zúženie čiary v počiatkovej perióde vyhrievania značne skresľuje výpočet relatívneho vzrastu voľných spinov s teplotou. V oblasti, kde spektrálna šírka čiary je konštantná, kvantitatívne zmeny dostatočne vystihuje zmena intenzity signálu prepočítaná na rovnakú citlivosť I/c . Takto vyjadrená závislosť od teploty (obr. 4) poukazuje na vratný charakter zmien



Obr. 5. Zmeny intenzity signálu (1) a polohy centra symetrie signálu (2) pri postupnom zvyšovaní teploty v inertnej atmosfére pri „čistenom“ krepke. Zmeny signálu po kontaminácii kyslíkom za tepla.



Obr. 6. Relatívna zmena hladiny voľných spinov pri konštantnej šírke čiary, „čistený“ krep (pozri obr. 5).

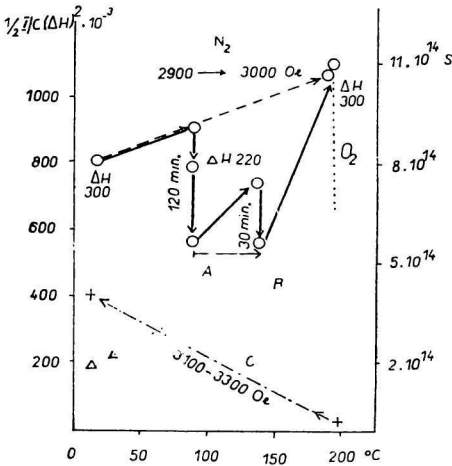
EPR signálu s teplotou, kým signál voľného elektrónu DPPH vo vzorke za týchto podmienok v súhlase s teoretickými požiadavkami klesá [6] (str. 18). Prudký pokles signálu DPPH v kaučukovom médiu v oblasti 160 °C sa paralelne sleduje poklesom signálu polydiénu, čo najpravdepodobnejšie súvisí s interakciou Goldschmidovho radikálu s makroradikálmi kaučuku [12], a vedie teda k tzv. „scavenger“ efektu [13].

Vratnosť uvedeného javu s teplotou je demonštrovaná aj pri „čistenom“ krepke, kde už bol vytvorený rezonančný signál 2900 Oe. Vznik tohto signálu je spojený s relatívne nízkou aktivačnou energiou [1], čo nasvedčuje tomu, že proces je katalyzovaný stopovými prímiesami, ďalej rozpadnými produktmi hydroperoxydov, prípadne pri nízkej teplote i stopami ozónu.

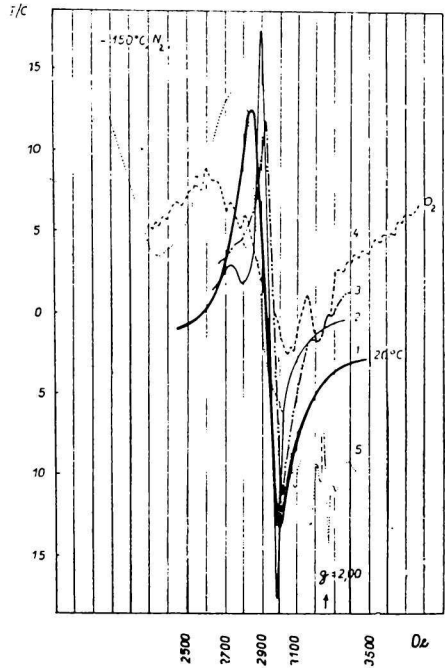
Na obr. 5 je vyznačená časová závislosť intenzity a polohy rezonančného

signálu pri postupnom zvyšovaní teploty v inertnom prostredí pri „čistenom“ krepke. Hodnota I/c dosahuje konštantnú výšku pri rôznych teplotách, pričom centrum symetrie pásu sa posunie z 2900 Oe až do oblasti 3000 Oe. Lineárny vzrast intenzity signálu s teplotou v oblasti konštantnej hodnoty šírky pásu ΔH poskytuje informáciu o relatívnej zmene hladiny absorbujúcich spinov po kalibrácii vzhľadom na DPPH, ak vezmeme do úvahy celú plochu rezonančných spektier (obr. 6). Naproti tomu závislosť $1/2 \cdot I/c \cdot (\Delta H)^2$ od teploty vykazuje prudký pokles s časom pri 85 °C, čo súvisí so zúžením čiary z ΔH 300 Oe na ca 220 Oe. V tomto intervale sa v spektre objavujú nové pásy. Pri ďalšom zvýšení teploty sa čiara opäť rozširuje v dôsledku zvýšeného počtu voľných spinov, ktoré sa vytvárajú pri termickej degradácii (obr. 7).

Ak sa pripustí kyslík do rezonančnej dutiny, poklesne pri konštantnej teplote rezonančný signál a pozoruje sa na úrovni šumu vznik peroxydického dubletu [14] v oblasti 3100–3300 Oe ($g \cong 2,00$), ktorý sa po schladení zdô-



Obr. 7. Závislosť $1/2 \cdot I/c \cdot (\Delta H)^2$ od teploty pri vyhrievaní „čistého“ krepku v inertnom prostredí (—) a po kontaminácii kyslíkom (.....). Vzrast signálu s $g \cong 2,2$ za predpokladu konštantnej šírky čiary ΔH (— — — —). V teplotnom intervale A sa v EPR spektre objavujú nové čiary. Pokles signálu s $g = 2,2$ po kontaminácii kyslíkom pri schladení v intervale B (.....) a vzrast peroxydického dubletu $g \cong 2,00$ po kontaminácii a schladení v intervale C (— . — . — .).



Obr. 8. Zmeny rezonančného signálu pri schladení z laboratornej teploty na teplotu -150°C .

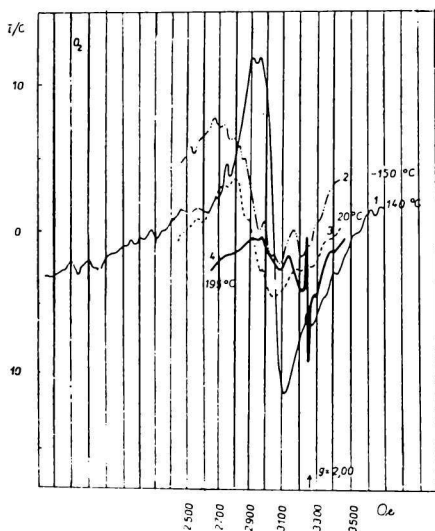
1. „čistený“ krep (udržiavaný 1500 minút v N_2 pri 60°C) pri 20°C ; 2. dtto pri -150°C ; 3. po kontaminácii stopami kyslíka pri -150°C ; 4. po vyhrievaní v kyslíku a schladení na -150°C ; 5. termicky spracovaná vzorka Ameripolu-SN (polyizoprén) v dusíku a schladená na -150°C po predchádzajúcej kontaminácii kyslíkom.

razní. Okrem „kyslíkového“ efektu [15, 16], ktorý vo všeobecnosti spôsobuje pokles rezonančného signálu a prekrytie spektra štruktúrou kyslíkových pásov, nastáva po kontaminácii diérov kyslíkom pokles množstva pôvodných spinov z hodnoty ca $8 \cdot 10^{14}$ pri 20°C asi na jednu štvrtinu a súčasne s tým vzrastie množstvo peroxydických radikálov na koncentráciu ca 2 až $4 \cdot 10^{14}$ na 0,1 g vzorky.

Metóda kontaminácie kyslíkom podstatne prispieva k teoretickej interpretácii pozorovaných spektier, keďže poskytuje údaje o povahe štruktúry a jej reaktivite, s ktorou EPR signál súvisí. Je všeobecne známe, že voľný elektrón na kyslíku dáva charakteristicky nesymetrický dublet [14], tento však pri nízkej koncentrácii peroxydických radikálov nemožno za laboratórnej teploty pozorovať, keďže je prekrytý intenzívnym pásom kaučuku, a preto ťažko posúdiť charakter príslušného spektra. Napríklad ak hladina peroxydov sa pohybuje na hranici citlivosti prístroja, t. j. 10^{12} spinov, dublet sa ešte nepozoruje vedľa intenzívneho širokého pása 2900 Oe a výsledkom je iba malý posun centra do oblasti 2950—2980 Oe už pri 20°C . Nie je preto možné jednoznačne rozhodnúť, či pozorovaný signál súvisí vskutku s makroradikálom, ktorý má pevne viazaný elektrón, alebo ide o deformované spektrum peroxydu, v ktorom sa uplatňuje len nesymetrická vetva v oblasti $g = 2,2$.

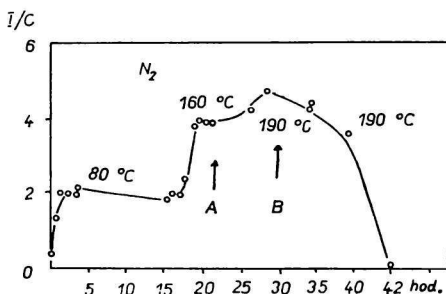
Jednoznačné rozlíšenie povahy spektra sa ulahčí po schladení vzorky v rezonátore na teplotu tekutého dusíka po predchádzajúcom tepelnom spracovaní v inertnom prostredí alebo po kontaminácii kyslíkom (obr. 8). Kým generácia radikálov v prostredí dôsledne pozbavenom stôp kyslíka (pod 0,0001 %) po schladení na ca -150°C vedie iba k jedinému úzkemu signálu ΔH 100—80 Oe s polohou centra symetrie prakticky nezmenenou alebo len málo vyššou než pri laboratórnej teplote (2900—2950 Oe, $g = 2,2$), pri deformovaných spektrách v dôsledku kontaminácie stopami kyslíka sa charakteristický peroxydický dublet zvýrazní, spektrum sa rozšíri do oblasti 3000 až 3300 Oe. Na obr. 8 sa súčasne so spektrom pozorovaným pri prírodnom kaučuku porovnáva i EPR spektrum vytvorené v polyizopréne po termickom spracovaní v inertnom prostredí a po dodatočnej kontaminácii vzdušným kyslíkom. Peroxydický dublet je prekrytý úzkou čiarou pri $g = 2,00$, čo najpravdepodobnejšie súvisí buď so zvyškami Zieglerových katalyzátorov, alebo s radikálmi vzniknutými z antioxydantov, ktoré boli v komerčnej vzorke. Pri priamom vyhrievaní v kyslíkovej atmosfére dominuje pri nižších teplotách peroxydický signál (obr. 9). Dlhšie vyhrievanie, resp. vyššia teplota vedie k rozpadu peroxydov a objavuje sa úzka čiara v oblasti voľného elektrónu, ktorého intenzita sa rýchle zvyšuje s časom a najpravdepodobnejšie naznačuje začínajúcu sa karbonizáciu vzorky [17, 18].

Pri vzorkách dôsledne pozbavených stôp kyslíka po predchádzajúcom dlhom udržiavaní na určitej teplote, napríklad 60 — 80°C , pričom sa rozložia



Obr. 9. EPR spektrum „čisteného“ krepu po vyhriatí na 140 °C na vzduchu (1), po schladení na -150 °C (2), po opätovnom vyhriatí na 20 °C (3).

Deproteinizovaný kaučuk vyhriaty v rezonátore za prístupu vzduchu na 195 °C (4).

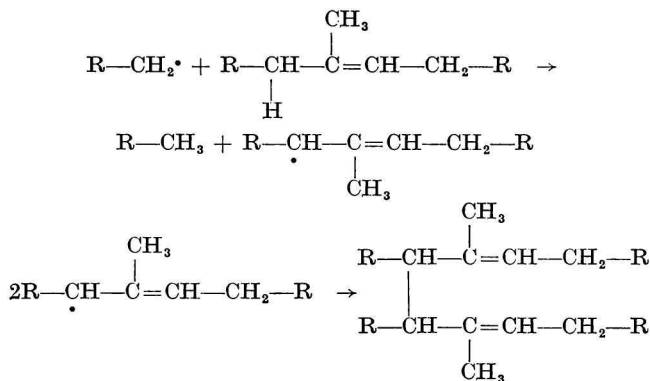


Obr. 10. Zmena EPR signálu s časom pri deproteinizovanom kaučuku udržiavanom 14 dní pri 60 °C v inertnom prostredí, pri pomalom zvyšovaní teploty v priebehu dvoch dní v rezonančnej dutine v atmosfére dusíka.

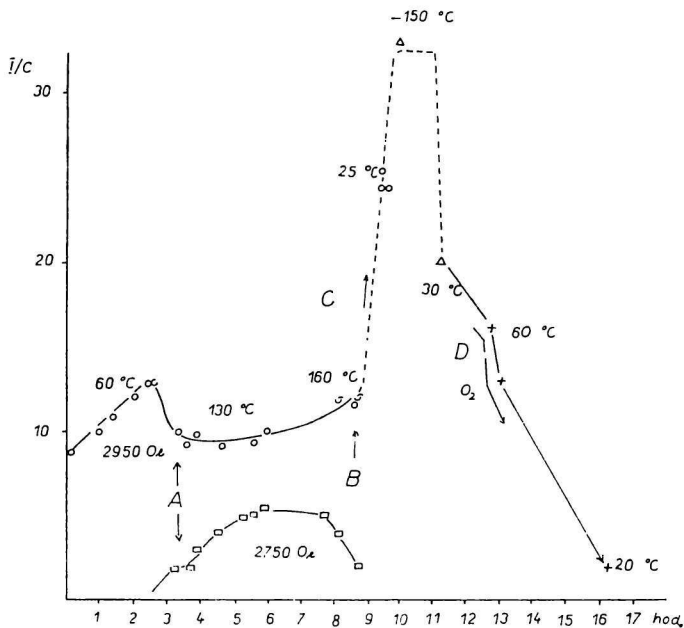
V oblasti A čiara s $g \doteq 2,2$ sa štiepi, v oblasti B na EPR spektrách sa objavuje hyperjemná štruktúra.

prípadne prítomné hydroperoxydické skupiny, hladina radikálov už s teplotou nerastie monotónne (proces trhania reťazcov nie je katalyzovaný rozpadnými produktmi hydroperoxydických skupín), ale prebieha pri pomalom zvyšovaní teploty a neskôr pri konštantnej teplote 190 °C s časom cez maximum (obr. 10). Proces súvisí s postupným sieťovaním vzorky, čo potvrdzuje značný stupeň napučania a pokles rozpustnosti vzoriek po tomto intervale.

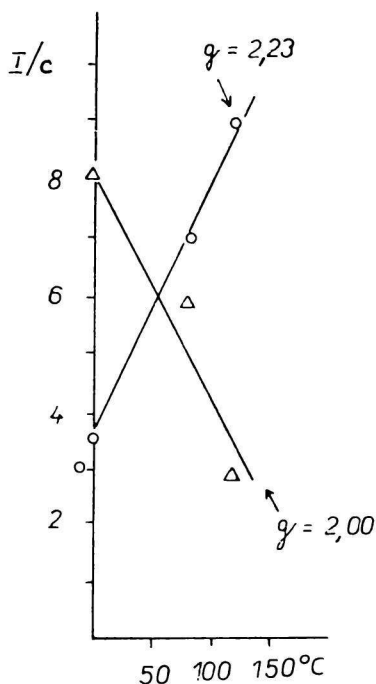
Zatiaľ čo z tuhej fázy „čisteného“ krepu sa pri 20 °C iba odstráni sorbovaný vzdušný kyslík a vzorka sa nepodrobí dlhšiemu vyhriatiu pri 60–80 °C, pri rýchlom vyhriatí v rezonančnej dutine v inertnej atmosfére možno sledovať všetky fázy termickej deštrukcie (obr. 11). Signál spočiatku pri konštantnej teplote vzrastá (60 °C), potom sa čiara štiepi, objavuje sa signál pri 2750 Oe, prebieha katalytická generácia makroradikálov, centrum symetrie pásu sa posúva k 3000 Oe a šírka ΔH sa zúži na 100 až 90 Oe. V štádiu (160 °C), kde sa začína v značnej miere uplatňovať proces sieťovania:



prebiehajú najzložitejšie spektrálne zmeny a pozorovať signály s hyperjemnou štruktúrou, ktoré sa s časom pri konštantnej teplote rýchle menia. Na rozdiel od spektier bez hyperjemnej štruktúry intenzita týchto spektier po schladení na laboratórnu teplotu vzrastá. Tieto signály sú podstatne citlivejšie na kontamináciu s kyslíkom (obr. 11). Zdá sa, že v tejto etape sa dajú pozorovať dva krajné typy spektier pri pomalom schladení s jedným dominujúcim protónom alebo s viacerými rovnocennými protónmi pri rýchlom schladení, ktoré interagujú s elektrónom. Pozoroval sa však väčší počet i neidentifikovaných



Obr. 11. Časová zmena EPR signálu „čisteného“ krepu, len odplyneného pri 20 °C, pri rýchlom vyhrievaní v inertnom prostredí a po schladení na -150 °C (oblasť C). Zmeny signálu po kontaminácii kyslíkom (oblasť D). V oblasti A sa pôvodná čiara $g \approx 2,2$ (2950 Oe) (prechodne vzniká čiara pri 2750 Oe) štiepi, v oblasti B na EPR spektrách sa objavuje jemná štruktúra.



Obr. 12. Závislosť intenzity EPR signálov od teploty pri polyizopréne Ameripol-SN termálne spracovanom 14 dní pri 60 °C v N₂ pri 3 atm.

spektier, ktoré závisia od povahy prímiesi a od redoxných systémov, akými sú umelé alebo prírodné antioxydanty. Primárny proces, ktorý vedie ku vzniku signálu, je silne katalyzovaný stopami FeCl₃, CuCl₂, S, v prítomnosti ktorých sa signál dá vyvolať už pri nízkych teplotách (60 °C).

Ako vidieť na obr. 12, termicky generovaný signál pri 2900 Oe v prípade polyizoprénu rovnako ako v prípade prírodného kaučuku s teplotou vzrastá, pričom však klesá úzka čiara v oblasti voľného elektrónu ($g = 2,00$), ktorá súvisí s prítomnými prímiesami (antioxydanty, resp. Zieglerove rozložené katalyzátory) a ktoré sa teda s teplotou menia ako klasické voľné radikály.

Plným rozvinutím diskutovanej metódy predpokladáme, že budeme môcť získať ďalší experimentálny materiál pre hlbšie pochopenie uvedených zložitých vzájomne sa prekrývajúcich procesov degenerácie a sieťovania, ktoré sa nateraz vymykajú exaktnej teoretickej interpretácii.

Súhrn

Aplikovala sa metóda elektrónovej paramagnetickej rezonancie na sledovanie priebehu budenia a zániku makroradikálov polydiénového typu (prírodný kaučuk, polyizoprén) v tuhej fáze v teplotnom intervale od -150 °C po 200 °C. Termická generácia sa uskutočňuje v temperovanej rezonančnej dutine módu H₀₁₂, cez ktorú prúdi inertný plyn a ktorá je spojená s vlnovodom z nehrdzavejúcej ocele uzavretým sľudovou clonou. Zariadenie umožňuje schladenie vzoriek z teploty budenia radikálov na teplotu tekutého dusíka a kontinuálnu indikáciu intenzity a zmeny rezonančných signálov.

Rezonančný signál, vznikajúci v dôsledku absorpcie mikrovlnnej zložky o 9200 MHz v magnetickom poli pri 2900 Oe, je nerozložený s g faktorom 2,2 a je výsledkom mechanizmu procesov, ktoré prebiehajú v polydiénoch pri degradácii za zvýšenej teploty. So zvýšením teploty sa pôvodná spektrálna šírka zúži z ΔH ca 300—200 Oe na 100—80 Oe, čo súvisí so zoslabením interakč-

ných síl. Za použitia vnútorného štandardu DPPH sa zistil posun centra symetrie bližšie do oblasti voľného elektrónu o ca 100—150 Oe pri zvýšení teploty na 200 °C, s čím je spojená zmena g faktora z 2,23 na 2,14. Tento proces je vratný. Signál nemení už svoju polohu pri schladení z laboratórnej teploty na —150 °C.

Pri vzorkách kontaminovaných kyslíkom — technikou rýchleho schladenia — možno indikovať výrazný peroxydický dublet v oblasti voľného elektrónu i v tom prípade, ak hladina týchto radikálov pri vyšších teplotách sa pohybuje na hranici citlivosti prístroja (10^{12} voľných spinov na 0,1 g vzorky).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ МАКРОРАДИКАЛОВ МЕТОДОМ ЭПР ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ПОЛИДИЕНОВ

А. Ткач, З. Фрайт, М. Ондрис

Научно-исследовательский институт физической химии макромолекул и углеводов
при Кафедре физической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Институт физики Чехословацкой академии наук, Прага

Был применен метод электронного парамагнитного резонанса для исследования кинетики образования и исчезновения макрорадикалов макромолекул полидиенового типа (натуральный каучук, полиизопрен) в твердой фазе в температурном интервале от —150°C до 200°C. Термическое генерирование проводилось в термостатированном объемном резонаторе волной типа H_{012} , через который пропускался инертный газ и который соединен с волноводом из нержавеющей стали, перекрытым слюдяной диафрагмой. С помощью этого прибора можно относительно быстро охладить образцы с температуры, при которой радикалы образуются, до температуры жидкого азота и непрерывно определять интенсивность и изменение резонансных сигналов. Этот метод комбинируется с техникой эффективного удаления следов кислорода из образцов.

Резонансный сигнал, полученный вследствие абсорбции микроволнового компонента частотой 9200 МГц в магнитном поле при 2900 Oe, является неразложимым, его g -фактор 2,2 и связан с внутренним механизмом, который протекает в полидиенах, деградирующих при повышенной температуре. С повышением температуры первоначальная спектральная ширина сужается с ΔH около 300—200 до 100—80 Oe, что связано с ослаблением сил взаимодействия. Применяя внутренний стандарт дифенилпикрилгидразил, был установлен сдвиг центра симметрии на ~ 100 —150 Oe при повышении температуры до 200°C ближе к области свободного электрона, в связи с этим g -фактор изменился с 2,23 на 2,14. Этот процесс обратим. Сигнал не изменяет своего положения при охлаждении с лабораторной температуры до —150°C.

У образцов, загрязненных кислородом, при быстром охлаждении можно обнаружить отчетливый пероксидный дублет в области свободного электрона и в том случае, когда уровень этих радикалов при более высоких температурах колеблется на границе чувствительности прибора, т.е. 10^{12} свободных спинов на 0,1 г образца.

INDIKATION DES NIVEAUS VON MAKORADIKALEN MITTELS
DER METHODE DER EPR BEI DER THERMISCHEN DESTRUKTION
VON POLYDIENEN

A. Tkáč, Z. Fraité, M. Ondris

Wissenschaftliches Institut für physikalische Chemie von Makromolekülen und Kohlenwasserstoffen am Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

Physikalisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

Es wurde die Methode der elektronen-paramagnetischen Resonanz zur Untersuchung der Kinetik der Anregung und des Abfallens der Makroradikale von Makromolekülen des Polydiéntyps (Naturkautschuk, Polyisopren) in der festen Phase im Temperaturintervall von -150°C bis zu 200°C appliziert. Die thermische Anreicherung wird in einem temperierten Hohlraumresonator Modus H_{012} durchgeführt, durch den ein inertes Gas strömt und der mit einem durch eine Glimmerscheibe verschlossenen und aus AKV Stahl bestehenden Hohlraum verbunden ist. Diese Einrichtung ermöglicht eine verhältnismässig rasche Abkühlung der Proben von der Temperatur der Anregung der Radikale bis auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs und eine kontinuierliche Indikation der Intensität und der Änderungen der Resonanzsignale.

Das Resonanzsignal entstehende zufolge der Absorption der Mikrowellenkomponente von 9200 MHz im Magnetfeld bei 2900 Oe ist unzerlegt mit einem g -Faktor 2,2 und hängt mit dem inneren Mechanismus zusammen, der in Polydienen bei der Degradation unter erhöhter Temperatur abläuft. Mit der Temperatur verengt sich die ursprüngliche Spektralbreite von ΔH ca. 300 bis 200 auf 100 bis 80 Oe, was mit einer Schwächung der Interaktionskräfte im Zusammenhang steht. Unter Benutzung des inneren Standards DPPH wurde eine Verschiebung des Symmetriezentrums um ca. 100 bis 150 Oe bei einer Temperaturerhöhung auf 200°C festgestellt, näher in das Gebiet des freien Elektrons, womit eine Änderung des g -Faktors von 2,23 auf 2,14 verknüpft ist. Dieser Prozess ist reversibel. Beim Abkühlen von der Laboratoriumstemperatur bis auf -150°C ändert das Signal nicht mehr seine Lage.

Bei durch Sauerstoff kontaminierten Proben ist es möglich, mit Hilfe der Technik eines raschen Abkühlens ein ausgeprägtes peroxydisches Dublett im Gebiet des freien Elektrons auch in jenem Fall zu indizieren, wo sich das Niveau dieser Radikale bei höheren Temperaturen an der Empfindlichkeitsgrenze des Geräts bewegt, d.i. 10^{12} freie Spins auf 0,1 g der Probe.

LITERATÚRA

1. Tkáč A., Fraité Z., *Preprints of Papers 71—1 the Fifth International Symposium on Free Radicals*. Uppsala, July 6—7, 1961.
2. Tkáč A., Kellö V., *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1211 (1959).
3. Schulz G. V., Altgelz K., Cantov H. J., *Makromol. Chem.* **21**, 13 (1956).
4. Altgelz K., Schulz G. V., *Makromol. Chem.* **32**, 66 (1959).
5. Karasek F. W., Loyd R. J., Luppfer D. E., Houser E. A., *Anal. Chem.* **28**, 233 (1956).
6. Ingram D. J. E., *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*. Butterworths Scientific Publications, London 1958.

7. Weisman S. I., Banfill D., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2534 (1953).
8. Mc Connell H. M., *J. Chem. Phys.* **25**, 709 (1956).
9. Kronig R. de, *J. Chem. Phys.* **6**, 33 (1939).
10. Gordy W., Ard W. B., Schields H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **41**, 983 (1955).
11. Semjonov N. N., *Chimija i tehnologija polimerov*, No. 7—8, 196 (1960).
12. Ovenal D. W., *J. Polymer Sci.* **49**, 225 (1961).
13. Turner D. T., *J. Polymer Sci.* **27**, 503 (1958).
14. Bresler S. E., *Symposium über Makromolekülen*, V—III, B-15. Wiesbaden 1954.
15. Uebersfeld J., Erb E., *J. Phys. Radium* **16**, 340 (1955).
16. Singer L. S., Spry W. T., *Bull. Amer. phys. Soc.* 214 (1956).
17. Uebersfeld J., Etinne A., Conbrisson J., *Nature* (London) **174**, 614 (1954).
18. Bennet J. E., Ingram D. J. E., Tapley J. G., *J. Chem. Phys.* **23**, 215 (1955).

Do redakcie došlo 19. 10. 1962

Adresa autorov:

Doc. dr. inž. Alexander Tkáč, Vedecký ústav fyzikálnej chémie makromolekúl a uhlovodíkov SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.

Prom. fyzik Zdenek Frait, C. Sc., prom. fyzik Miroslav Ondris, Fyzikální ústav ČSAV, Praha, Viničná 3.