

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

### ИЗУЧЕНИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ. I

*С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Сажинский*

Концентрация свободных радикалов при реакциях в жидкой фазе имеет порядок  $10^{-8}$  моль/л даже в таком сравнительно благоприятном случае, как при radicalной полимеризации винильных мономеров. Такая концентрация находится на пределе возможностей современных электронных парамагнитных резонансных спектрометров, даже если спектр изучаемых радикалов имеет малую ширину (порядка гаусс) и отсутствует парамагнитное насыщение при плотности энергии сверхвысокочастотного поля порядка 0,001 эрг/см<sup>3</sup>. При реакциях в среде с высокой вязкостью, например при блочной полимеризации, время жизни свободных радикалов, особенно полимерных, возрастает, и можно рассчитывать на успешное применение метода электронного парамагнитного резонанса для исследования таких важных реакций, как полимеризация на последних ее стадиях, вулканизация и т. д.

Настоящая работа посвящена применению метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для изучения реакции полимеризации метилметакрилата.

#### Экспериментальная методика

Измерения парамагнитных спектров проводились на спектрометре, в общих чертах описанном ранее [1].

В установке использовался проходной резонатор типа  $H_{011}$ , а в качестве детектора — платиновый болометр в соединении с резонансным усилителем и фазочувствительным детектором. Магнитное поле электромагнита стабилизировано с точностью до  $10^{-5}$  при помощи электронного стабилизатора тока. Запись спектра производилась самописцем ЭПП-09.

Применена схема автоподстройки кристаллического генератора, подобная описанной Веселаго и Ирисовой [2]. В установке применена малоинерционная схема терmostатирования исследуемых образцов; ее устройство показано на рис. 1. Вдоль оси резонатора помещена тefлоновая трубка с наружным диаметром 7 мм и толщиной стенок 0,5 мм, в центр которой вставляется кварцевая ампула с исследуемым образцом. В зазор между ампулой и трубкой продувается с достаточной скоростью воздух, нагретый при помощи никромовой спирали до заданной температуры. Датчиком температуры является хромель-копелевая термопара, а непрерывная регулировка нагрева осуществляется при помощи устройства, состоящего из реконструированного электронного автоматического потенциометра ЭПВ-01 и электронно-магнитного усилителя. Такое устройство позволяет поддерживать температуру в интервале от 30 до 250° с точностью до  $\pm 2^\circ$ .

Для уменьшения вибраций резонатора, возникающих из-за наведения в его стенах индукционных токов частоты модуляции магнитного поля и ограничивающих допустимую амплитуду модуляции, резонатор собран из латунных пластин толщиной 4 мм, изолированных друг от друга тонкими листочками слюды.

Собственная добротность такого резонатора  $\sim 10\ 000$ . Предельная чувствительность спектрометра с таким резонатором при постоянной времени 30 сек. равна  $3,5 \cdot 10^{-13}$  моль кристаллического дифенилпикрилгидразила (ДФПГ).

Для определения чувствительности спектрометра по кристаллическому ДФПГ необходимо получение достаточно малых образцов (порядка  $10^{-11} - 10^{-12}$  моль). При приготовлении смесей, содержащих такие количества ДФПГ, последний частично разрушается. Кроме того, различные образцы обнаруживают разную ширину спектральных линий. Более правильной является градуировка по раствору ДФПГ, хотя и в этом случае может иметь место ошибка из-за влияния на ДФПГ кислорода, света и различных примесей в растворителе. Поэтому мы для определения чувствительности пользовались следующим методом: последовательным разбавлением в бензоле исходного раствора с концентрацией 1 мг/мл приготавливали образцы различной концентрации и снимали их спектры. На рис. 2 представлена зависимость сигнала парамагнитного поглощения ( $U$ ) от количества ДФПГ ( $\mu$ ).

Видно, что пропорциональность между  $U$  и  $\mu$  сохраняется до весьма малых количеств ( $\sim 10^{-10}$  моль). Поэтому правомерным является снятие спектра относительно большого количества кристаллического ДФПГ, при уменьшенной чувствительности усилителя, и экстраполяция полученного сигнала к максимальной чувствительности, определяемой «шумом» установки.

Практически снимался спектр при количестве ДФПГ, равном  $10^{-8}$  моль. Затем записывался шум установки и рассчитывалась предельная чувствительность (т. е. такое количество ДФПГ, которое дает сигнал парамагнитного поглощения, равный по величине уровню шума). На рис. 3 приведен спектр образца, со-

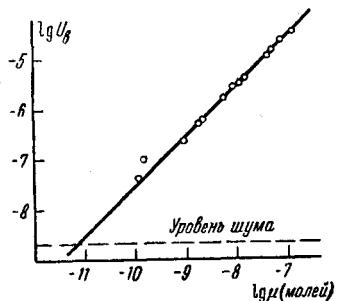


Рис. 2. Калибровка спектрометра

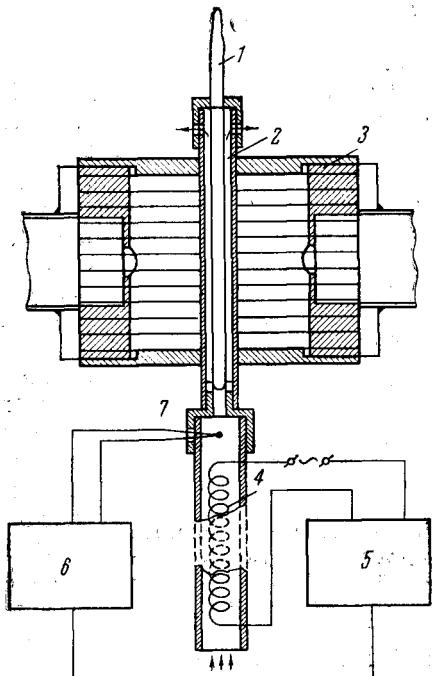


Рис. 1. Устройство резонатора и схема терmostатирования образца:

1 — кварцевая ампула; 2 — тefлоновая трубка; 3 — резонатор; 4 — нихромовая спираль; 5 — электронно-магнитный усилитель; 6 — автоматический потенциометр ЭПВ-01; 7 — термопара



Рис. 3. Спектр  $1.1 \cdot 10^{-10}$  моль ДФПГ, растворенного в бензоле

жащего  $1.1 \cdot 10^{-10}$  моль ДФПГ, растворенного в бензоле. Спектр снят при постоянной времени 4 сек. с описанным выше резонатором. Градуировка, произведенная с резонатором, имеющим добротность  $Q_0 = 22\ 000$ , дает величину предельной чувствительности  $2 \cdot 10^{-13}$  моль ДФПГ.

### Результаты опытов и их обсуждение

**Измерение кинетики полимеризации по диэлектрическим потерям.** Одной из трудных проблем при изучении кинетики полимеризации при средних и больших глубинах полимеризации является измерение конверсии.

Обычный дилатометрический метод здесь неприменим вследствие высокой вязкости системы. В случае полимеризации метилметакрилата

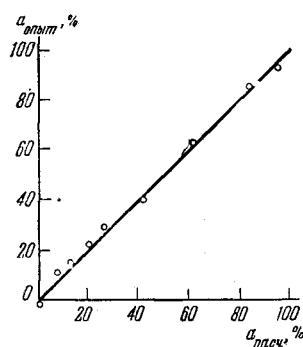


Рис. 4. Проверка способа определения глубины полимеризации по диэлектрическим потерям

мы применили весьма удобный для этой цели метод измерения диэлектрических потерь. Кварцевую ампулу с полимеризующейся системой помещали внутрь объемного резонатора, настроенного на длину волны 3,2 см, который возбуждался при помощи стандартного генератора. Интенсивность электромагнитного поля в резонаторе регистрировали при помощи слабо связанного с последним детекторного кристалла в соединении с гальванометром.

По мере полимеризации диэлектрические потери в образце уменьшаются, так как угол потерь полиметилметакрилата на сверхвысоких частотах на два порядка ниже угла потерь в мономере. Благодаря этому увеличивается добротность объемного резонатора, а следовательно, и мощность электромагнитных колебаний, проходящих через резонатор на детекторный кристалл в точке резонанса.

Если пренебречь диэлектрическими потерями в полимере, по сравнению с потерями в мономере, и предположить, что потери в образце пропорциональны содержанию в нем мономера, то можно определить глубину полимеризации без помощи какой-либо дополнительной калибровки.

Обозначим через  $T_0$  резонансный коэффициент передачи\* через резонатор, содержащий незаполненную ампулу, а через  $T_1$  и  $T_x$  — коэффициенты передачи через резонатор, содержащий, соответственно, ампулу с исходным мономером, и ту же ампулу через некоторое время после начала полимеризации, глубину конверсии в которой требуется измерить. При помощи эквивалентной схемы [3] получаем соотношение:

$$a = (1 - \sqrt{T_1/T_x}) / (1 - \sqrt{T_1/T_0}), \quad (1)$$

где  $a$  — глубина полимеризации (содержание полимера) в процентах.

Для увеличения точности при измерении коэффициента передачи величину мощности, падающей на детекторный кристалл, приводили всегда к одному и тому же значению путем изменения при помощи калиброванного аттенюатора мощности, поступающей от генератора; точность метода составляет  $\pm 2-3\%$ .

Справедливость исходных допущений была проверена путем сравнения количества полимера, рассчитанного по формуле (1), с найденным непосредственно. Для этого полимеризацию прерывали, ампулу разбивали и содержимое ее растворяли в бензоле. После криосублимации под вакуумом количество оставшегося полимера определяли взвешиванием; результаты сравнения приведены на рис. 4.

\* Коэффициент резонансной передачи есть отношение мощности, проходящей через резонатор в момент резонанса, к мощности, поступающей к нему со стороны генератора.

## Макрорадикалы в процессе полимеризации

Технический мономер очищали от ингибитора обычным способом и затем перегоняли в вакууме в кварцевую ампулу с внутренним диаметром 3 мм. Фотополимеризацию метилметакрилата проводили вне резонатора при 25° при помощи света от ртутной лампы ПРК-4, пропущенного через водяной фильтр. В некоторых случаях в качестве сенсибилизатора применяли бромистый бутил. Через определенные промежутки времени измеряли диэлектрические потери и записывали спектр парамагнитного поглощения. Типичный временной ход полимеризации и накопления радикалов изображен на рис. 5 для случая несенсибилизированной фотополимеризации. Абсолютную концентрацию радикалов определяли путем двойного интегрирования кривых и сравнения с соответствующими величинами, полученными при калибровке при помощи кристаллического дифенилпикрилгидразила (см. выше).

Наблюдавшийся спектр не отличался от спектра радикалов, «уволенных» в полимере при полимеризации метилметакрилата в осадителе и описанного Инграмом с сотрудниками [4] (рис. 6, а). Он состоит из пяти главных линий с интервалом ~26 Гц и отношением интенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1, что соответствует равному взаимодействию неспаренного спина электрона с магнитными моментами четырех протонов. Возможное объяснение этому факту дано Инграммом [4]. Происхождение четырех промежуточных слабых линий пока неясно.

Для определения времени жизни радикалов на разных стадиях полимеризации последнюю прерывали и определяли скорость полимеризации и скорость убыли концентрации радикалов в темноте. Оказалось, что при глубине полимеризации 60% и выше скорость полимеризации в темноте гораздо ниже, чем следовало бы ожидать, исходя из имеющейся концентрации макрорадикалов в системе, и падает до нуля через несколько минут после прекращения освещения, хотя концентрация радикалов за это время падает всего на 15—20%. Одновременно прекращается и заметное уменьшение концентрации радикалов. Остальная часть радикалов оказывается относительно стабильной и не способной при комнатной температуре ни к рекомбинации, ни к присоединению мономера. Если систему вновь подвергнуть освещению, то полимеризация вновь идет с большой скоростью.

Таким образом, наблюдаемый нами спектр относился в основном к уловленным макрорадикалам, концентрация которых лишь косвенно связана с кинетикой полимеризации. Возможно, что эта стабильность является следствием трудной доступности реакционных центров этих радикалов (структурой которых во всех остальных отношениях обычна), благодаря их большому молекулярному весу и свернутости цепи.

Была сделана попытка проследить судьбу уловленных радикалов при нагревании полимера. Оказалось, что уже при 60° спектр с заметной скоростью изменяется. Возрастает интенсивность четырех слабых промежуточных линий спектра за счет убывания основных пяти (рис. 6, б, в, г).

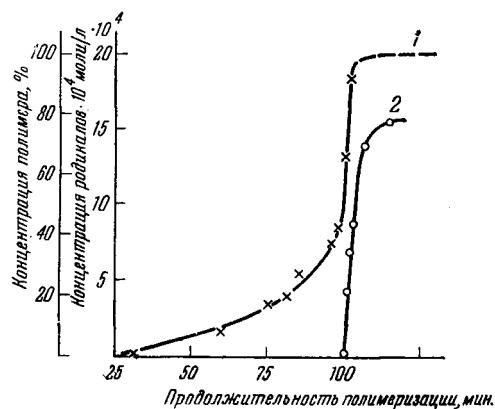


Рис. 5. Кинетика фотополимеризации метилметакрилата:  
1 — глубина полимеризации; 2 — концентрация радикалов

В конце концов, последние полностью исчезают, остается спектр из четырех линий с расстоянием  $\sim 26$  гс, соответствующий взаимодействию неспаренных электронов с тремя протонами.

Одним из возможных является предположение о том, что уловленный радикал при повышенных температурах способен отрывать сравнительно

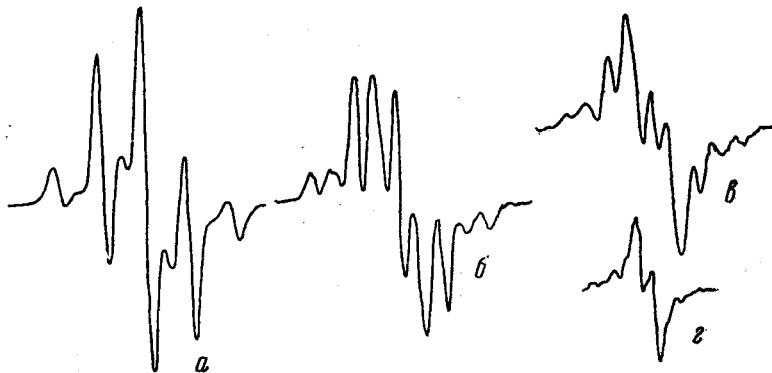
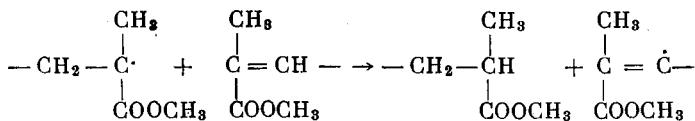


Рис. 6. Электронный парамагнитный спектр «уловленных» макрорадикалов и его изменение при нагревании:

а — первоначальный спектр; б, в, г — спектр в последовательные моменты времени

слабо связанный водород от CH-групп вблизи ненасыщенных концов молекул полимера, образовавшихся в результате диспропорционирования:



причем неспаренный электрон в образовавшемся новом радикале вследствие сопряжения взаимодействует с тремя протонами. Одновременно с перестройкой спектра идет и убывание общего количества радикалов, но при каждой заданной температуре оказывается неустойчивой лишь

часть их, остальные же являются относительно стабильными и исчезают только при дальнейшем повышении температуры (рис. 7). Выше  $T_g$  спектр полностью исчезает,

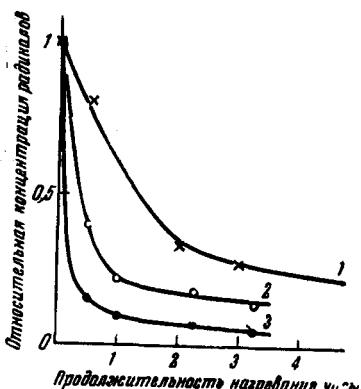


Рис. 7. Кинетика уменьшения концентрации «уловленных» радикалов при нагревании:

1 — в полимере, полученном без сенсибилизатора при 60°; 2 — то же, при 80°; 3 — в полимере, полученном в присутствии 1,5% бромистого бутила при 80°

Интересная черта этого явления заключается в том, что переход от макрорадикалов первого рода (с 5 линиями) к радикалам второго рода (с 4 линиями) ускоряется, если в полимере имеются низкомолекулярные примеси, например остатки сенсибилизатора (бромистого бутила) или следы кислорода (см. рис. 7). Это свидетельствует о том, что отрыв водорода осуществляется не непосредственно, как написано выше, а путем переноса реакционного центра низкомолекулярными веществами.

При исследовании спектра радикалов полиметилметакрилата оказалось, что в них наступает насыщение уже при плотности энергии электромагнитного поля в резонаторе порядка  $10^{-3}$  эрг/см<sup>3</sup> (т. е. в наших условиях при мощности с. в. ч. генератора порядка десятков мвт). Найденное отсюда время тепловой релаксации  $T_1$  оказывается порядка  $10^{-5}$  сек., т. е. необычно большим для случая свободных радикалов (обычно эти времена имеют порядок  $10^{-8}$  сек.).

Для сохранения возможности абсолютной калибровки парамагнитные спектры при исследовании кинетики записывались при малых уровнях мощности генератора (порядка 1—0,1 мвт).

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность Б. Л. Ерусалимскому за обсуждение результатов работы.

### Выводы

Использование чувствительного электронного парамагнитного спектрометра позволяет получить ряд новых количественных и качественных данных относительно кинетики полимеризации и поведения макрорадикалов при больших глубинах полимеризации. В частности, показано, что при фотополимеризации метилметакрилата в блоке на последних стадиях реакции накапливается значительное количество уловленных макрорадикалов.

На основании исследования изменения спектров при нагревании полимера сделаны предположения о вторичных реакциях этих радикалов и о влиянии низкомолекулярных примесей на скорость этих реакций.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Ленинград

Поступила в редакцию  
19 XI 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, Е. М. Саминский, Э. Н. Казбеков, ЖТФ, 27, 2535, 1957.
2. В. Г. Веселаго, Н. А. Ирисова, Радиотехника и электроника, 2, 484, 1957.
3. Техника измерений на сантиметровых волнах, ч. 1, Сов. радио, 1952.
4. D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, Trans. Far. Soc., 54, 409, 1958.

### A STUDY OF MACRORADICALS IN POLYMERIZATION AND DEGRADATION PROCESSES. I

*S. E. Bresler, E. N. Kazbekov, E. M. Saminskii*

#### Summary

In the paper a description has been given of a radiospectroscopic procedure for determining during polymerization of the monomer under the action of light the macroradical concentration, at the moment of rise in viscosity. The concentration is determined from electronic paramagnetic resonance spectra. Concurrently the extent of conversion is measured from the decrease in dielectrical losses in the resonator occasioned by the monomer.

An investigation has shown that methylmethacrylate forms radicals of the same structure as those found during irradiation of the polymer by  $\gamma$ -rays. Considerable quantities of macroradicals are found in the inactive state in the viscous gel, even in the presence of the monomer, and disappear only upon heating. A characteristic change of spectrum may be explained as due to transfer of the active center to the chain ends containing double bonds.