

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССАХ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ. II**

C. E. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Сажинский

Макрорадикалы в процессе полимеризации

В предыдущем сообщении [1] были изложены некоторые результаты применения электронной парамагнитно-резонансной спектроскопии к изучению макрорадикалов при фотополимеризации метилметакрилата (ММА). В настоящее время аналогичным образом исследованы также винилацетат (ВА), метилакрилат (МА), метакриловая (МАК) и акриловая (АК) кислоты. Методика работы и экспериментальная установка описаны в [1].

Несенсибилизированную фотополимеризацию проводили при 7° в кварцевых ампулах диаметром 2,5 мм. Источником света служила ртутная лампа ПРК-4. Для изучения спектра инициирование время от времени прерывали и ампулы перемещали в абсорбционную ячейку радиоспектрометра. Глубину конверсии определяли по изменению диэлектрических потерь в системе [1].

Макрорадикалы при полимеризации ВА и МА, так же как и у MMA, появлялись в заметном количестве ($>10^{-6}$ м/л) при глубине конверсии 50–60%; далее их концентрация быстро возрастала и к моменту окончания процесса достигала $\approx 2 \cdot 10^{-3}$ м/л у ВА и $\approx 0,5 \cdot 10^{-3}$ м/л у МА. Типичная кинетическая кривая показана на рис. 1, вид спектров — на рис. 2.

Если инициирование прекращали, то практически сразу останавливалась и полимеризация, несмотря на значительное количество оставшегося мономера и высокую концентрацию макрорадикалов в системе. Таким образом, и в этих случаях наблюдавшиеся спектры относились к «уволенным» радикалам, способным лишь к весьма медленному присоединению мономера и рекомбинации.

Накопление уловленных радикалов в таких гомогенных системах, как полимеризующийся MMA, ВА и МА на сравнительно ранних стадиях процесса, нельзя объяснить с точки зрения обычных представлений о кинетике роста и гибели макрорадикалов. По-видимому, реакционные центры значительной части высокомолекулярных радикалов становятся трудно доступными из-за свернутости клубка макромолекулы. Если систему вновь подвергнуть освещению, то полимеризация продолжается с прежней скоростью; это показывает, что вновь образовавшиеся «свежие», сравнительно низкомолекулярные, радикалы способны к быстрому присоединению мономера.

Для улавливания радикалов должно оказаться существенным, насколько хорошим или плохим растворителем является мономер для соответствующего полимера. Поэтому явления улавливания в различной степени проявляются у разных полимеров.

В отличие от MMA, большая часть радикалов которого оказывается стабильной при комнатной температуре, концентрация макрорадикалов ВА и особенно МА уменьшается с заметной скоростью (рис. 3). Кинетика

этого процесса у МА подчиняется гиперболическому закону, вытекающему из бимолекулярного механизма рекомбинации или диспропорционирования радикалов.

При фотополимеризации МАК и АК, где образующийся полимер выпадает в осадок, часть макрорадикалов захватывается гелем, и ЭПР-спектры

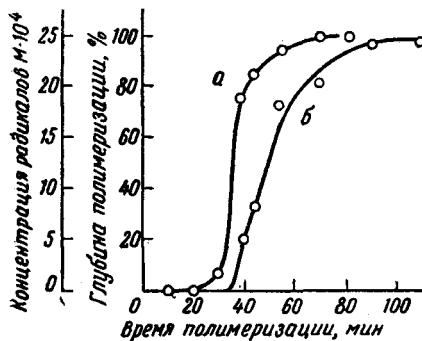


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика фотополимеризации винилацетата при 7°: а — глубина конверсии; б — концентрация макрорадикалов

Рис. 2. ЭПР-спектры макрорадикалов: а — винилацетата, б — метилакрилата

обнаруживаются уже на ранних стадиях процесса. Спектр МАК (рис. 4, а) ничем не отличается от спектра MMA [1,2], а АК (рис. 4, б) — от МА. Это подтверждает предположение Инграма [3] о том, что протоны эфирной группы не взаимодействуют с неспаренным электроном.



Рис. 3

Рис. 3. Кинетика гибели уловленных радикалов при комнатной температуре: а — винилацетат, глубина конверсии 80%; б — метилакрилат, глубина конверсии 100% (n — концентрация радикалов в произвольных единицах)

Рис. 4. ЭПР-спектры макрорадикалов: а — метакриловой и б — акриловой кислоты

Уловленные радикалы в полимерных кислотах оказываются гораздо более устойчивыми, чем в полимерах соответствующих эфиров; например ЭПР-спектр в полиметакриловой кислоте остается неизменным десятки минут даже при 180°. Такая устойчивость объясняется затрудненностью диффузии в этих полимерах, звенья которых образуют с соседями водородные связи.

Макрорадикалы при механической деструкции полимеров

Ранее [4] нами были опубликованы первые результаты исследования макрорадикалов, возникающих на вновь образующейся поверхности при механическом разрушении полимеров ниже температуры стеклования. В настоящее время эта работа продолжена.

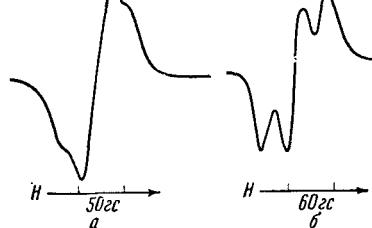


Рис. 2

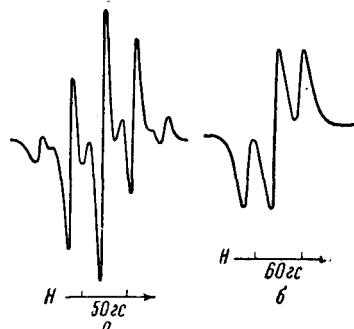


Рис. 4

Разрушение проводили путем фрезерования образцов конической фрезой под уровнем жидкого азота. Полученную стружку без размораживания переносили в абсорбционную ячейку спектрометра.

ЭПР поглощение наблюдалось во всех случаях; количество радикалов было сравнимо с числом макромолекул, расположенных на вновь образующейся поверхности.

Полиэтилен, полистирол, тиокол. Полиэтилен низкого давления после разрушения в жидким азоте дает спектр с ясно разрешенной сверхтонкой структурой, обнаруживающей насыщение при мощности сверхвысокочастотного генератора порядка 50 мвт (рис. 5, а и б). Этот спектр, несом-

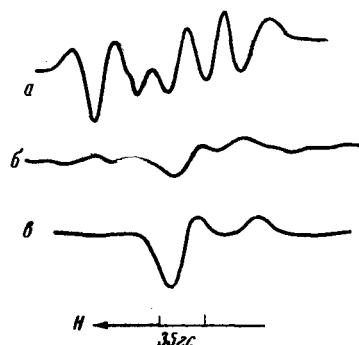


Рис. 5. Спектр макрорадикалов полиэтилена, образовавшихся при механическом разрушении:

а — полиэтилен низкого давления, мощность генератора 0,5 мвт; б — то же, мощность генератора 50 мвт; в — полиэтилен высокого давления, мощность генератора 0,5 мвт

ненно, принадлежит углеводородному радикалу; возможная структура этого радикала приведена в [4].

Совершенно иная картина наблюдалась при тех же условиях в полистироле высокого давления (рис. 5, в). Подобная несимметричная полоса поглощения, не обнаруживающая насыщения, характерна для радикалов с реакционным центром на кислороде (типа ROO^\cdot или RO^\cdot).

Аналогичная разница в спектрах наблюдалась при механическом разрушении обычного полистирола радикальной полимеризации и полистирола, полученного в отсутствие кислорода (на металлоорганическом катализаторе) (рис. 6): в то время как у первого наблюдался только

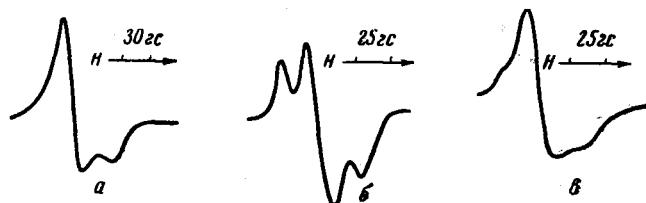


Рис. 6. Спектр макрорадикалов полистирола, образовавшихся при механическом разрушении:

а — обычный полистирол, мощность генератора 0,5 мвт; б — полистирол, полученный на циглеровском катализаторе, мощность генератора 0,5 мвт; в — то же, мощность генератора 50 мвт

спектр радикала ROO^\cdot или RO^\cdot , во втором случае ясно выражен триплет с расстоянием между соседними линиями ≈ 34 Гц.

Различие между полимерами в обоих случаях может заключаться в том, что в образцах полистирола и полиэтилена, полученных в бескислородных условиях, отсутствуют включения кислорода в основную цепь молекулы. Для полиэтилена высокого давления, который полимеризуется с кислородом в качестве инициатора [5], возможно наличие таких включений. При радикальной полимеризации стирола в присутствии кислорода наблюдалось включение звеньев O_2 в цепь главных валентностей [6]. Так как механическое разрушение производится с применением относительно малой энергии, разрывы в полимерных цепях должны происходить по наиболее слабым связям, какими являются места включения кислорода в основную цепь. Известно, что энергия связи $\text{O} - \text{O}$

(≈ 34 ккал/моль) гораздо меньше энергии С — С связи (≈ 76 ккал/моль). Результатом разрывов по связям О — О или С — О является появление бесструктурного спектра радикалов с неспаренным электроном, сосредоточенным у электроотрицательного кислорода.

Предположение о преимущественных разрывах цепей по слабым связям получило дальнейшее подтверждение при изучении деструкции тиокола, имеющего структуру $\sim\sim\text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S}$. При этом наблюдался ненасыщающийся триплет (рис. 7, а) с расстоянием между

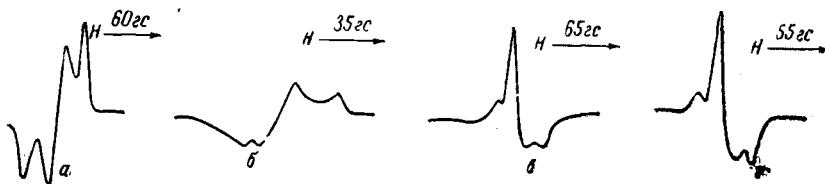
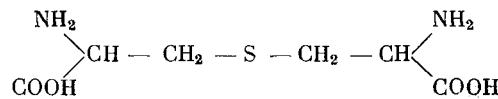


Рис. 7. Спектр макрорадикалов, возникающих при механической деструкции:
а — тиокола, б — поликапролактама, в — поливинилацетата, г — полиметилакрилата

крайними линиями ≈ 90 гс и характерным для серы *g*-фактором, заметно большим, чем 2 (2,015); вероятно, он принадлежит радикалам $\sim\sim\text{CH}_2 - \text{S}\cdot$ с реакционным центром на сере, образовавшимся при разрывах молекул полимера по слабым S — S-связям. Подобный спектр наблюдался, но не был объяснен Шилдсом и Горди [7], в облученном лантионине, имеющем строение



Поликапролактам. При механическом разрушении поликапролактама образуется заметно меньшее (почти на 2 порядка) количество радикалов, чем в большинстве остальных полимеров ($\approx 10^{15}$ спинов на грамм). Однако все же и в этом случае при увеличении чувствительности спектрометра удалось обнаружить сверхтонкую структуру ЭПР-спектра (рис. 7, б), возможно, связанную с ядром азота N¹⁴ (триплетный спектр наблюдается на фоне несимметричной линии кислородного радикала).

Прочие полимеры. Сверхтонкая структура наблюдалась в спектрах многих изученных радикалов. Следы триплетного спектра, сходного с наблюдавшимся при полимеризации, заметны в ЭПР-спектрах при механической деструкции поливинилацетата и полиметилакрилата (рис. 7, в и г).

Ввиду сравнительной сложности картины и мешающего влияния кислородных радикалов требуется дальнейшая работа по анализу структуры многих из наблюдавшихся спектров. По-видимому, в ряде случаев образовавшиеся при разрывах макромолекул радикалы достаточно активны, чтобы прореагировать с имеющимися в системе кислородом (применявшийся для охлаждения жидкий азот содержал до 10% O₂), а возможно, и с окружающими молекулами. Некоторые радикалы, несомненно образующиеся при разрывах цепей, например с неспаренным электроном на метиленовой группе R — CH₂, никогда не удается наблюдать.

Предотвратить вторичные реакции активных радикалов можно дальнейшим снижением температуры.

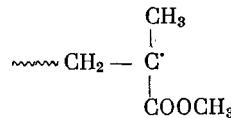
Из рассмотренных примеров видно, что метод механической деструкции позволяет определять слабые места в полимерных цепях, если полученные ЭПР-спектры дают возможность идентифицировать образовавшиеся радикалы. Наоборот, если известны слабые места в цепи, можно предвидеть

тип образовавшихся радикалов. Полученный при механической деструкции спектр может служить эталоном для других исследований. Предложенный метод имеет в этом отношении большие преимущества перед применявшимся до сих пор методом создания макрорадикалов в твердой фазе путем облучения проникающей радиацией, так как в последнем случае редко удается достоверно предсказать, какие именно радикалы образуются.

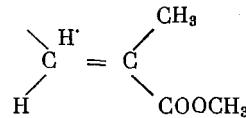
Структура спектров макрорадикалов

Природа радикалов, уловленных в полимерном геле и созданных механическим разрушением, обычно известна с достаточной однозначностью. Это дает возможность использовать данные ЭПР-спектроскопии для выяснения структуры макрорадикалов.

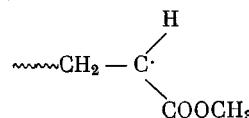
Спектры MMA, наблюдавшиеся нами при гомогенной полимеризации без растворителя [1], а также при механической деструкции [4], в основных чертах идентичны друг другу, а также опубликованным ранее спектрам, полученным при γ -облучении полимера и при полимеризации мономера [2, 3]. Спектр состоит из пяти основных линий, соответствующих взаимодействию неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными протонами (отношение интенсивностей в мультиплете 1 : 4 : 6 : 4 : 1). Возникает вопрос, почему при структуре радикала



электрон взаимодействует с четырьмя, а не с пятью протонами. Этому можно дать следующее квантово-химическое объяснение. Неспаренный электрон может взаимодействовать с протонами, связанными не с данным, а с соседними атомами углерода вследствие явления сверхсопряжения. Это означает, что волновая функция радикала, составленная по методу локализованных пар, будет содержать такие слагаемые, в которых связи C—H отдали электрон атому C для образования π -электронной пары, связывающей два соседних углеродных атома, т. е. структуры типа



Так как при образовании виртуальной двойной связи все валентности обоих C-атомов компланарны, то оба H-атома метиленовой группы не могут одновременно участвовать в подобных структурах. Что касается трех протонов метильной группы, то они с равной вероятностью могут участвовать в образовании подобных структур, так как метильная группа вращается с частотой, гораздо большей, чем частота зеemanовских переходов неспаренного электрона. Это объяснение подтверждается тем, что у MA и АК наблюдаются (рис. 2, б и 4, б) одинаковые триплетные спектры, соответствующие взаимодействию спина электрона с двумя эквивалентными протонами в радикале типа



Этот триплет (рис. 2, б и 4, б) укладывается, грубо говоря, в классическое соотношение интенсивностей 1 : 2 : 1 с расстоянием между соседними линиями 29 гс (соответствующая величина ПММА и ПМАК — 27 гс). Аналогичные триплеты наблюдаются и у макрорадикалов полистирола

и поливинилацетата. Сравнительно малую величину расщепления в последнем случае можно объяснить смещением электронного облака в сторону электроотрицательного кислорода.

Таблица 1

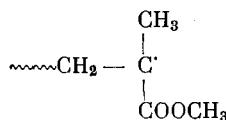
Характеристики сверхтонкой структуры спектров макрорадикалов

Наименование полимеров	Число линий	Расстояние между соседними линиями, с^{-1}	Способ получения радикалов ¹
Полистирол	3	34	б
Полиэтилен низкого давления	6	27	б
Полиметилметакрилат	5	27	а, б
Полиметакриловая кислота	5	27	а
Полиакриловая кислота	3	29	а
Полиметилакрилат	3	29	а, б
Полизобутилен	7	29	б
Поливинилацетат	3	17	а, б
Тиокол	3	45	б
Поликапролактам	3	40	б

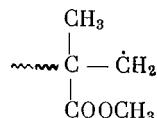
¹ а — радикалы, уловленные при полимеризации; б — радикалы, образовавшиеся при механической деструкции.

Аномально большим является сверхтонкое расщепление в случае тиокола. Возможно, что в образовании этого спектра участвуют анизотропные взаимодействия; это было отмечено в работе [7] по отношению к аналогичному спектру облученного лантионина.

Обращает на себя внимание также следующий факт. В спектре, наблюдавшемся при механической деструкции полиметилметакрилата в жидком азоте, отсутствуют четыре промежуточные слабые линии, наблюдающиеся при полимеризации мономера. Из литературы известно [8], что эти линии отсутствуют и в полимере, облученном при низкой температуре. При нагревании же до комнатной температуры спектр немедленно необратимо принимает свой обычный вид. Это означает, что в полимере присутствует некоторое количество активных радикалов, спектр которых не обнаруживается на фоне спектра «нормальных» радикалов



Реакция с окружающей средой, в которую вступают активные радикалы при размораживании, порождает радикалы с квадруплетным спектром. Такими активными радикалами могут явиться радикалы



неизбежно возникающие при разрывах полимерных цепочек. Появление сателлитных линий в ЭПР-спектре при полимеризации ММА и МАК можно объяснить, допустив возможность неправильного («голова к голове») присоединения мономерных звеньев в процессе роста полимерной цепочки, что приводит к появлению активных макрорадикалов и в этом случае.

Сама по себе природа радикала, дающего спектр из четырех промежуточных линий, пока неясна. Мы предполагали, что он связан с вторичным

явлением — перенесением реакционного центра на ненасыщенный конец цепи [1]. Однако дальнейшие исследования кинетики образования и гибели этого вторичного радикала не дали пока ясных результатов.

Явление перестройки спектра макрорадикалов наблюдалось и у метилакрилата, где триплетный спектр постепенно превращается в сингулетный.

Время спин-решеточной релаксации

При помощи описанной ранее [1] установки оказалось возможным измерить время спин-решеточной релаксации τ макрорадикалов, уловленных в некоторых полимерах. Измерения проводили по методу насыщения, т. е. время релаксации определяли из зависимости интенсивности поглощения от плотности энергии электромагнитного поля.

Согласно определению мнимой части магнитной восприимчивости χ'' , потери в резонаторе, а следовательно, и напряжение на выходе усилительного устройства, пропорциональны величине

$$U \sim \frac{d}{dH} \left[\int_v \frac{d\chi''}{dv} H_1^2 d\mathcal{V} \right]. \quad (1)$$

Здесь интегрирование проводится по объему образца \mathcal{V} ; H_1 — амплитуда магнитной составляющей электромагнитного поля, перпендикулярной стационарному полю H . Предполагается, что в спектрометре, как обычно, происходит запись производной поглощения по магнитному полю.

Для цилиндрического образца малого диаметра (2—3 мм), расположенного вдоль оси цилиндрического резонатора типа H_{011} , можно с достаточной точностью считать H_1 неизменным вдоль радиуса и меняющимся по закону косинуса вдоль оси:

$$H_1 = H_{1m} \cdot \cos \frac{\pi z}{L}, \quad (2)$$

где z — расстояние от центра резонатора вдоль оси; H_{1m} — значение H_1 в центре резонатора; L — высота резонатора.

Зависимость χ'' от H_1 дается, как известно, выражением [9]:

$$\chi'' = \chi_0'' \cdot \frac{1}{1 + \frac{\pi^2 g \mu_0}{2h} s(H) H_1^2} \quad (3)$$

где χ_0'' — предельное значение χ'' при малой плотности энергии поля; g — фактор спектроскопического расщепления; μ_0 — магнетон Бора; h — постоянная Планка; $s(H)$ — функция, изображающая форму линии поглощения и нормированная так, что

$$\int_0^\infty s(H) dH = 1. \quad (4)$$

Формула (1) вместе с (2) и (3) определяет зависимость величины сигнала на детекторе U от параметра насыщения

$$q = \frac{\pi^2 g \mu_0}{2h} H_{1m}^2 s(H_0) \tau \quad (5)$$

и от магнитного поля H .

Далее, путем учета условия

$$\left[\frac{dU}{dH} \right]_{\max} = 0 \quad (6)$$

определяется зависимость максимального сигнала U_{\max} от q . Были построены кривые, выражающие теоретически найденную указанным образом зависимость между

$$\lg (U_{\max} / H_{1m}^2)$$

и $\lg q$ для случаев лорентцовой и гауссовой формы линии поглощения (рис. 8). Одна из этих кривых совмещалась с построенной в том же мас-

штабе экспериментально найденной зависимостью $\lg(U/P) = f(\lg P)$, таким образом, чтобы соответствующие оси координат оставались параллельными друг другу (P — мощность сверхвысокочастотного генератора).

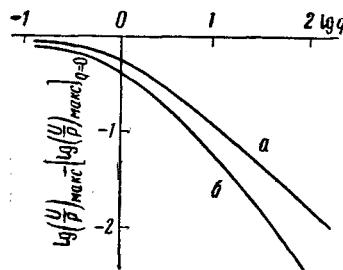


Рис. 8

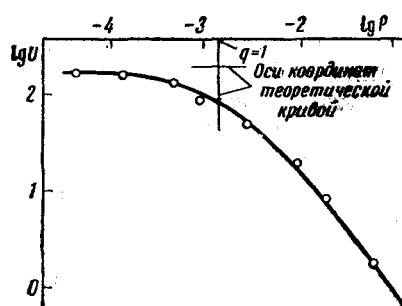


Рис. 9

Рис. 8. График для определения времени релаксации: *a* — при гауссовой форме линии поглощения; *b* — при лорентзовой форме

Рис. 9. Пример определения τ для макрорадикалов полиметакриловой кислоты при 20° (P — в вт , U — в произвольных единицах)

Точка пересечения оси ординат теоретической кривой с осью абсцисс экспериментальной дает возможность определить значение мощности генератора, при которой параметр $q = 1$. Зная значение H_{1m} в центре резонатора при данной мощности, легко определить τ из выражения (5). Пример подобного совмещения приведен на рис. 9, а результаты измерений — в табл. 2.

Таблица 2

Времена релаксации ЭПР-спектров макрорадикалов

Наименование полимера	$T, ^\circ\text{K}$	$\tau, \text{сек.}$	Наименование полимера	$T, ^\circ\text{K}$	$\tau, \text{сек.}$
Полиметилметакрилат	77	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Полиакриловая кислота	77	$\geq 3 \cdot 10^{-3}$
То же	300	$1,3 \cdot 10^{-4}$	То же	300	$2,5 \cdot 10^{-4}$
» »	300	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Полиметилакрилат	77	$7 \cdot 10^{-4}$
Полиметакриловая кислота	77	$1,2 \cdot 10^{-4}$	То же	300	$1,5 \cdot 10^{-4}$
То же	300	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Поливинилацетат	300	$\ll 10^{-5}$
» »	408	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Радикалы с реакционным центром на кислороде	300	$\ll 10^{-5}$

Метод в благоприятных случаях дает возможность относительного определения τ с погрешностью порядка $\pm 50\%$. В определение абсолютной величины τ вносятся дополнительные погрешности, связанные с измерением ширины и формы линии поглощения и H_{1m} , так что в итоге определяется порядок этой величины.

Обращает на себя внимание слабая зависимость τ от температуры в случае метакрилатных полимеров, а также от природы углеводородных заместителей.

В то же время у радикалов поливинилацетата насыщение при уровне мощности генератора порядка десятков милливатт не обнаруживается и, следовательно, τ у них по крайней мере на порядок меньше. Таким образом, присоединение кислорода непосредственно к радикальному углероду сильно уменьшает время спин-решеточной релаксации.

Что касается макрорадикалов с реакционным центром у атома кислорода, то они также не обнаруживают никаких признаков насыщения спектра и, следовательно, время релаксации для них меньше, чем 10^{-5} сек. Отсутствие заметной температурной зависимости τ не противоречит суще-

ствующим теориям [10]. Природа этой величины достаточно сложна и необходимо дальнейшее накопление данных, чтобы научиться ее интерпретировать.

Выводы

Накопление «уловленных» макrorадикалов уже на сравнительно ранних стадиях гомогенной фотополимеризации винилацетата и метилакрилата свидетельствует о недостаточности классических представлений о кинетике этого процесса. «Улавливаются», по-видимому, макrorадикалы сравнительно большого размера, у которых реакционный центр, если он находится в глубине клубка, может оказаться трудно доступным для мономера.

Изучение кинетики гибели макrorадикалов, уловленных в полимере, указывает на диффузионный характер этого процесса.

Триплетная сверхтонкая структура ЭПР спектров у макrorадикалов метилакрилата, винилацетата и акриловой кислоты, а также подобие спектров у метакриловой кислоты и метилметакрилата подтверждает предположение Инграма [3] о том, что один из β -протонов метиленовой группы не взаимодействует с неспаренным электроном.

Проведенное исследование макrorадикалов, возникающих вблизи поверхности разрыва при механической деструкции полимеров, позволило установить вид электронных парамагнитно-резонансных спектров этих радикалов. Метод в ряде случаев оказался пригодным для определения «слабых мест» в цепи макромолекулы, по которым происходят разрывы. В частности, оказалось, что такими слабыми местами у полистирола и полиэтилена являются включения кислорода в цепь главных валентностей.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высоко-молек. соед., 1, 132, 1959.
2. G. K. Fraenkel, J. M. Hirshon, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3606, 1954.
3. D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, Trans. Faraday Soc., 54, 409, 1958.
4. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физ., 29, 358, 1959.
5. С. Л. Эгерерул, О. Дж. Свитинг, Успехи химии, 27, 1115, 1958.
6. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, N. Y., 1953.
7. H. Shields, W. Gordy, J. Phys. Chem., 62, 789, 1958.
8. R. J. Abraham, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 54, 1291, 1958.
9. Э. Индрю, Ядерный магнитный резонанс, М., Изд. ин. лит., 1957.
10. С. А. Альтшuler, К. А. Валиев, ЖЭТФ, 35, 947, 1958.

MACRORADICAL STUDIES IN POLYMERIZATION AND DEGRADATION PROCESSES

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

Summary

Macroradicals trapped during homogeneous photopolymerization of vinyl acetate and methyl acrylate have been studied by the method of electron spin resonance (ESR). The forms of spectra of methacrylic and acrylic acid macroradicals trapped in a gel have also been elucidated. The spin-lattice relaxation times of the spectra of a number of macroradicals have been measured by the saturation method.

ESR spectra of macroradicals formed at the rupture surface in the mechanical degradation of a number of polymers have also been investigated. It has been shown that the method permits determination of the «weak spots» at which rupture of the macromolecules takes place and that in polystyrene and polyethylene molecules such spots are oxygen inclusions in the primary valence chain.