

УДК 678.01:54+678.742

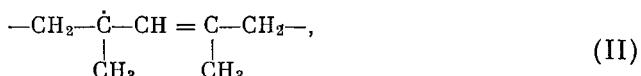
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЙ СВОБОДНЫХ
РАДИКАЛОВ В γ -ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ
ПО СПЕКТРАМ ЭПР

В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий

Как было показано ранее [1], радикалы, образующиеся в полипропилене (ПП) под действием γ -излучения, при нагревании претерпевают превращения, которые проявляются в изменении формы спектров ЭПР. Анализ этих спектров показывает, что в кристаллическом ПП первоначально образуются алкильные радикалы

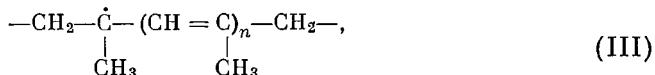


спектр ЭПР которых состоит из 8 линий СТС. При нагревании выше 263° К алкильные радикалы превращаются в аллильные радикалы



спектр ЭПР которых, измеренный при 77° К, состоит из 9 линий, а изменившийся при комнатной температуре — из 17 линий СТС [2].

В ПП, предварительно γ -облученном дозами 500, 1000, 1500 Мрад, происходит превращение радикалов I в полиеновые радикалы



что, видимо, связано с образованием сопряженных двойных связей при больших дозах.

В этом сообщении излагаются данные, характеризующие кинетику этих превращений. На основе кинетического анализа рассматривается вероятный механизм этих процессов.

В качестве параметра, изменение которого характеризует превращение радикала I в радикалы II или III, мы принимаем отношение компонент спектров ЭПР h_1, h_2, h_3 (рис. 1), $\beta_1 = h_1 / h_2$, $\beta_2 = h_1 / h_3$, которые характеризуют отношение концентраций радикалов [II] : [I] и [III] : [I].

Изменение параметров β_1 и β_2 в зависимости от времени и температуры характеризует, таким образом, кинетику превращения радикалов I в радикалы II или III.

Кинетические изменения проводили следующим образом. Образцы полимера, γ -облученного при 77° К, нагревали при данной температуре в течение определенного времени, затем погружали в жидкый азот, при температуре которого и производили запись спектров ЭПР.

Как мы предполагаем, механизм образования аллильных и полиеновых радикалов состоит в миграции свободной валентности алкильного радикала

я по полимерной цепочке до атома углерода, соседнего с двойной или сопряженной двойной связью. В результате этого процесса алкильный радикал переходит в аллильный или полиеновый радикалы, что и регистрируется по изменению параметра β .

Нагревание образцов от 77°К до температуры, при которой изучали превращения радикалов, приводит к интенсивной рекомбинации радикалов в течение ~ 30 сек. без изменения вида спектра. Количество оставшихся радикалов I, которые могут превращаться в радикалы II, обозначено $[R_0]$. Именно эта часть радикалов затем превращается в аллильные.

Согласно предполагаемому механизму образования аллильных радикалов, скорость этого процесса должна быть равна:

$$d[R_2] / dt = k [R_1] [C=C], \quad (1)$$

где $[R_2]$ — концентрация аллильных радикалов, $[R_1]$ — концентрация алкильных радикалов, $[C=C]$ — концентрация двойных связей, k — константа скорости процесса (1).

Для интегрирования уравнения (1) введем степень превращения радикалов I — α_1 и двойных связей — α_2

$$\alpha_1 = ([R_0] - [R]) / [R_0], \quad (2)$$

$$\alpha_2 = \frac{[C=C]_0 - [C=C]}{[C=C]_0}, \quad (3)$$

где $[R_0]$ и $[C=C]_0$ — исходные концентрации радикалов I и двойных связей.

Из стехиометрии реакции и уравнений (2) и (3) следует, что

$$\alpha_1 [R_0] = \alpha_2 [C=C]_0. \quad (4)$$

Количество аллильных радикалов равно

$$[R_2] = \alpha_2 [C=C]_0. \quad (5)$$

Учитывая (3), (4), (5), преобразуем уравнение (1) к виду:

$$da_2 / dt = k [R_0] (1 - \alpha_2) (1 - a\alpha_2), \quad (6)$$

где

$$a = [C=C]_0 / [R_0].$$

Нет прямых данных относительно количества двойных связей. Можно считать, что по порядку величины они соответствуют количеству радикалов. Поэтому для упрощения решения примем, что $a = 1$.

При этом условии интегрирование уравнения (6) с учетом граничных условий (при $t = 0, [R_2] = 0$) дает:

$$\beta_1 = \frac{[R_2]}{[R_0]} = \frac{kt}{(1/[R_0]) + kt}. \quad (7)$$

На рис. 2, *a* точками нанесены экспериментальные величины параметра β_1 в зависимости от времени нагревания облученных образцов при различных температурах. Из анализа зависимости параметра β_1 от времени при различных температурах следует, что при данной температуре существует некоторое постоянное отношение радикалов I и II. Это значит, что не все

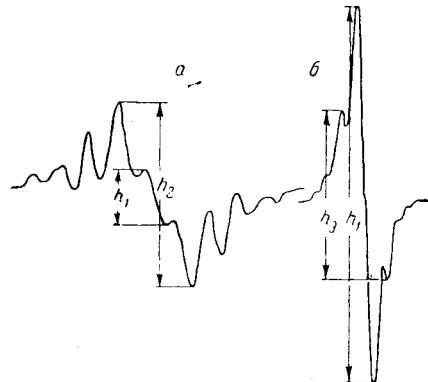


Рис. 1, *a* — Спектр ЭПР алкильного и аллильного радикалов; доза — 25 Мрад, температура измерения 77°К. *б* — спектр ЭПР алкильного и полиенового радикалов; доза — 18 Мрад, температура измерения 77°К

радикалы I превращаются в аллильные. Это приводит к предположению, что неспаренный электрон может мигрировать лишь в некотором интервале, величина которого возрастает с температурой. Кривые, рассчитанные по формуле (7) с учетом того, что β_1 принимает различные предельные значения, которые зависят от температуры, приведены на рис. 2, а. Как видно из графика, эти кривые удовлетворительно передают экспериментальную зависимость параметра β_1 от времени.

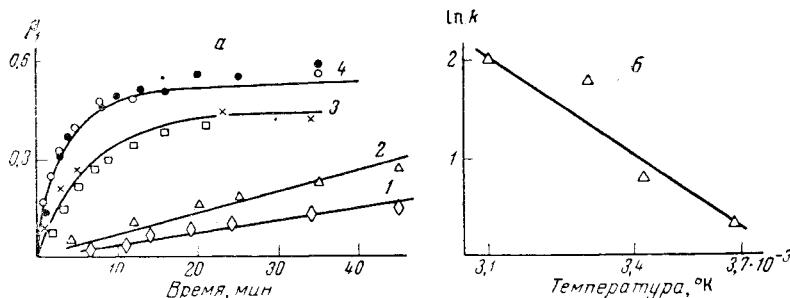


Рис. 2, а — Зависимость параметра β_1 от времени нагревания при различных температурах:

1 — 273° К, 2 — 290° К, 3 — 308° К, 4 — 323° К;

б — Зависимость $\lg k$ от $1/T$ реакции превращения алкильных радикалов в аллильные

Ранее [2] мы отмечали ту особенность рекомбинации радикалов в ПП, что количество радикалов в процессе рекомбинации стремится не к нулю, а к некоторой практически постоянной величине, зависящей от температуры. Возможно, что это явление также связано с наличием ограниченных участков миграции неспаренного электрона, величина которых зависит от температуры.

Величины констант скорости превращения радикалов, вычисленные из экспериментальных данных по формуле (7), близки к константе скорости рекомбинации радикалов в ПП, которая была нами найдена ранее равной $10^{-22} \text{ см}^3 / \text{рад} \cdot \text{сек}$ [2]. Между логарифмом констант скорости превращений и температурой, как видно из рис. 2, б, выполняется линейная зависимость. Рассчитанная по рис. 2, б энергия активации процесса превращения радикалов I в радикалы II составляет $6 \pm 1 \text{ ккал/моль}$. Эта величина согласуется с определенным ранее [2] по температурной зависимости рекомбинации нижним значением для энергии активации рекомбинации [$\sim 6 \text{ ккал/моль}$].

Согласие уравнения (7) с опытными данными может служить подтверждением правильности предположенного миграционного механизма превращения алкильных радикалов в аллильные.

Как было сказано, в ПП, который предварительно облучался дозами 500, 1000 и 1500 Мрад, при нагревании происходит превращение радикала I в полиеновый радикал III, спектр ЭПР которого представляет собой синглетную линию. Для таких образцов ПП была снята зависимость величины интенсивности синглетной линии от температуры. Облученные образцы нагревали при каждой температуре в течение 5 мин. Как видно на рис. 3, а, синглет заметно проявляется при $\sim 210^\circ \text{К}$. Интенсивность синглетной линии при данной температуре больше в образцах, облученных большей дозой. Если, как и в предыдущем случае, предположить, что образование полиенового радикала происходит по механизму миграции неспаренного электрона по цепочке полимера до встречи с сопряженной двойной связью, то в ПП, облученном большей дозой, миграция свободной валентности должна происходить в среднем на меньшее расстояние до встречи с сопряженной связью, чем в облученном меньшей дозой.

Кривые зависимости параметра β_2 от температуры, приведенные на рис. 3, а, описываются экспоненциальной функцией

$$\beta = \beta_0 e^{-E/kT}. \quad (8)$$

На рис. 3, б приведены эти кривые в шкале $\ln \beta_2 - (1/T)$. Как видно из графика, зависимость $\beta = f(1/T)$ удовлетворительно описывается функцией (8). Энергия активации процесса превращения радикалов I в радикалы III, рассчитанная по графику 3, б, равна 4 ± 1 ккал/моль, т. е.

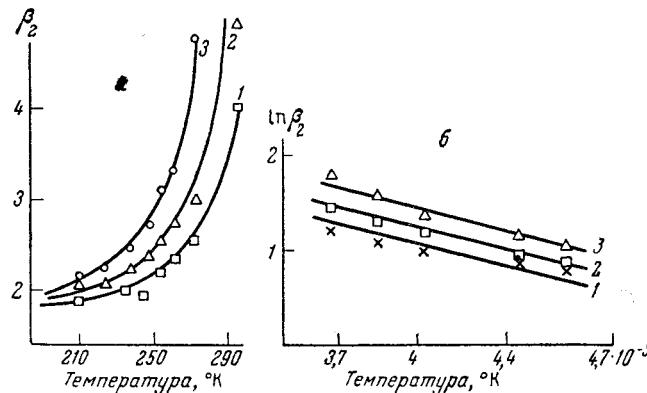


Рис. 3, а — Зависимость параметра β_2 от температуры;
б — зависимость $\ln \beta_2$ от $1/T$ в реакции превращения алкильных радикалов в полиеновые.

Время нагревания 5 мин., доза (Mrad): 1 — 500, 2 — 1000, 3 — 1500

блзка к энергии активации превращения в аллильный радикал, а также к нижнему значению энергии активации рекомбинации радикалов.

Приведенные данные, как нам кажется, позволяют сделать вывод, что превращение и рекомбинация радикалов в облученном ПП происходит в результате миграции свободной валентности по полимерной цепочке. При встрече двух таких свободных валентностей в одной макромолекуле происходит их рекомбинация с образованием двойной связи $C=C$. При встрече мигрирующей валентности с двойной связью $C=C$ образуется радикал типа аллильного, а при встрече с сопряженной связью — радикал типа полиенового. Так как механизм этих процессов одинаков, то они должны характеризоваться близкими значениями энергии активации, определяемыми потенциальным барьером для перехода атома водорода между соседними углеродными атомами.

В процессе миграции свободной валентности полимерной цепи алкильный радикал



должен превращаться в другой радикал



Более стабильным и, следовательно, более энергетически выгодным является радикал I, что и подтверждается на опыте. Однако радикал I может перейти в радикал IV, так как этот процесс происходит при нагревании. Радикал IV в процессе миграции существует как короткоживущее промежуточное состояние, в котором свободная валентность не стабилизируется. Благодаря тому, что радикал IV энергетически не выгоден, он тотчас превращается в энергетически устойчивый радикал I.

Для объяснения образования аллильных и полиеновых радикалов из алкильных, в принципе может быть рассмотрен также механизм миграции свободной валентности между макромолекулами. Однако, учитывая, что в среднем расстояния между атомами углерода в одной цепочке меньше, чем расстояния между атомами С, принадлежащими к разным цепочкам (соответственно $\sim 1,5$ и $\sim 5 \text{ \AA}$ [3]), вероятность перехода атома водорода между атомами углерода в одной макромолекуле, очевидно, больше, чем между различными макромолекулами. Кроме того, для встречи свободной валентности алкильного радикала с двойной или сопряженной двойной связью в случае межмолекулярной миграции по всему объему вещества требуется гораздо большее число «перескоков» атомов водорода, т. е. скорость процесса миграции в межмолекулярном варианте должна быть значительно больше, чем при миграции вдоль одной полимерной цепочки. При этом такая встреча с двойной или сопряженной двойной связью при миграции вдоль одной молекулы с вероятностью, равной единице, приведет к образованию аллильного или полиенового радикала. В то же время передача валентности между полимерными цепями с определенной вероятностью приводит к реакции рекомбинации алкильного радикала с химически ненасыщенной связью, в результате которой образуется спшивка между молекулами. Чарлзби и др. [4] установили, что образование сопряженных диенов протекает легче в длинных цепях вследствие передачи свободной валентности вдоль цепи.

Результаты по температурной зависимости степени превращения алкильных радикалов в полиеновые от дозы предварительного облучения полипропилена, так же как и «ступенчатую» форму рекомбинационных кривых и другие данные нельзя интерпретировать с точки зрения механизма межмолекулярной миграции свободной валентности. Ряд других экспериментальных данных, изложенных в предыдущих статьях [1,5], также свидетельствует в пользу миграции по одной макромолекуле. Так, нами было показано [5], что превращение аллильных радикалов в алкильные под действием ультрафиолета при 77°K и обратно — алкильных в аллильные при нагревании происходит без изменения концентрации радикалов, что можно объяснить только миграцией свободной валентности по одной полимерной цепочке.

Радиационно-химические эффекты в ПП могут быть обусловлены также и другими механизмами. Например, концевые двойные связи образуются в результате разрыва главной цепи и последующей реакции диспропорционирования. Однако обсуждение этих вопросов не является целью данного сообщения.

Выводы

Проведен кинетический анализ изменений СТС спектров ЭПР в кристаллическом полипропилене, который подтверждает возможность образования аллильных и полиеновых радикалов из алкильных радикалов по механизму миграции неспаренного электрона по цепочке полимера.

Вычисленная энергия активации для этих превращений радикалов составляет $4 \div 6 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ и совпадает с нижним значением энергии активации рекомбинации радикалов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 IV 1963.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. Наука, 1964.
2. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. Наука, 1964.

3. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. ин. лит., 1958.
4. A. Charlesby, C. S. Grace, T. B. Pilkington, Proc. Roy. Soc., A268, 205, 1962.
5. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 152, 665, 1963.
-

EPR STUDY OF THE KINETICS OF FREE RADICAL CONVERSIONS IN
 γ -IRRADIATED POLYPROPYLENE

V. K. Milinchuk, S. Ya. Pshezhetskii

S u m m a r y

A kinetic analysis of the hyperfine structure of EPR spectra in crystalline polypropylene confirms the possibility of conversion of alkyl radicals into allyl and polyene radicals by the mechanism of free valence migration in the macromolecule. The activation energy of conversion of such radicals is from 4 to 6 ± 1 kcal/mole.