

УДК 678.742:678.01:54

**О СВОБОДНЫХ РАДИКАЛАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА
И ПОЛИПРОПИЛЕНА**

B. A. Радиг, П. Ю. Бутягин

Свободные радикалы, возникающие при облучении и механическом разрушении полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) изучены методом электронного парамагнитного резонанса в работах [1—6]. При низкотемпературной механической деструкции линейного ПЭ обнаружены радикалы двух типов: со свободной валентностью на конце $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (I) [6] и в середине полимерной цепи $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ (II) [5]. Радикалы типа II образуются и при радиолизе ПЭ [1]. Структура радикалов в облученном ПП является предметом оживленной дискуссии [2—4]. Радикалы, возникающие при механическом разрушении ПП, не исследованы.

В этой работе проанализированы спектры ЭПР свободных радикалов в продуктах разрушения ПП, установлено строение радикалов и изучены их взаимные превращения (в ПП и ПЭ) при низких температурах. Измерения проведены с образцами изотактического и атактического ПП и линейного ПЭ (количество разветвлений менее 0,5%), любезно предоставленными лабораторией Н. М. Чиркова в ИХФ АН СССР. Атактическая фракция ПП получена экстракцией из блок-полимера; образцы полимеров были отмыты от катализатора и очищены переосаждением. ПП и ПЭ механически диспергировали в стеклянной микромельнице при 80—100° К в вакууме или в атмосфере инертного газа. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-2 ИХФ при 77° К. Аппаратура и методика более подробно описаны в [7].

На рис. 1, *a* приведен спектр, возникающий после кратковременного диспергирования изотактического ПП. Сигнал состоит из 8 компонент сверхтонкой структуры (СТС) со средним расщеплением 23 ± 1 э. После повышения температуры до 140° К спектр необратимо превращается в сигнал из 6 компонент с таким же расщеплением (рис. 1, *b*); при этом переходе концентрация радикалов падает не более, чем на 20%. Аналогичный сигнал из 6 компонент возникает и при длительном диспергировании ПП. Спектры ЭПР в образцах изотактического и атактического ПП одинаковы. Радикалы в ПП гибнут без изменения формы спектра ЭПР при 290° К. В облученном ПП при этой температуре остается сигнал аллильных радикалов [2].

В работах [8, 9] было установлено, что при диспергировании разбавленных замороженных растворов полимеров, где макромолекулы изолированы одна от другой, спектры ЭПР соответствуют радикалам, образующимся на месте разрыва полимерной цепи. Спектр рис. 1, *c* получен после диспергирования замороженного раствора атактического ПП в гептане, а 1, *g* — в толуоле. В обоих растворителях спектр состоит из 8 компонент

СТС, а в толуольном растворе видны, кроме того, линии сигнала бензильных радикалов ($a_{\text{H}} \sim 5,5$ э), образующихся в результате реакции полимерных радикалов с толуолом [10].

Сигнал ЭПР из 8 компонент принадлежит концевому радикалу $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)$ (III). Значения констант СТС a_{H} для α - и β -протонов радикала III приведены в таблице. Значения $a_{\text{H}}(\alpha)$ и $a_{\text{H}}(\text{CH}_3)$ установлены на основании данных работ [11], а $a_{\text{H}}(\beta)$ рассчитаны, исходя из полной ширины спектра; положение крайних линий определяли с учетом их реальной ширины. Число компонент и расщепление спектра высокомолекулярных радикалов типа III и низкомолекулярных радикалов $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ [12] одинаковы.

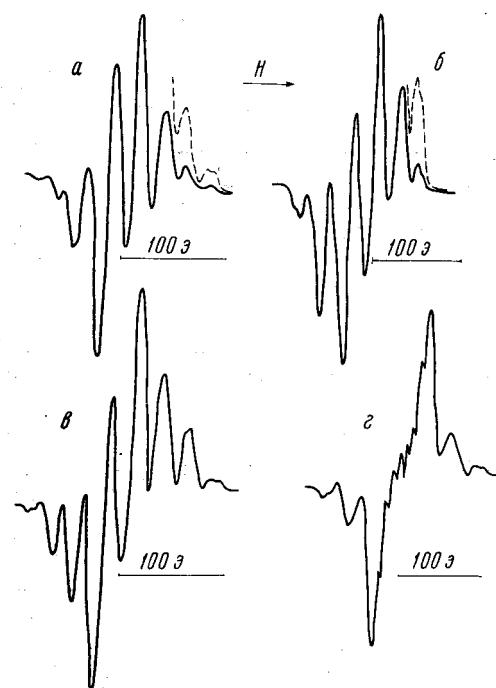


Рис. 1. Спектры ЭПР свободных радикалов в полипропилене:

a — после диспергирования изотактического ПП при 80° К; *b* — после нагревания образца до 200° К; *c* и *d* — после диспергирования замороженных растворов атактического ПП в гептане (*c*) и толуоле (*d*)

Спектр из 6 компонент СТС, возникающий при повышении температуры или при длительном диспергировании чистого ПП, соответствует вторичным радикалам со свободной валентностью в середине цепи: $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ (IV) (константы СТС см. в таблице). Конформация радикала IV заметно отличается от конформации полимерной цепи: угол поворота по связи $C_{\alpha}-C_{\beta}$ при переходе к радикалу изменился на 35—45° (конформация радикала IV определена, исходя из значений констант СТС для β -протонов: $a_{\text{H}}(\beta) = Q_0 \cos^2 \theta$; конформация полимерной цепи известна из литературы).

В замороженных растворах ПП можно ожидать также появления второго концевого радикала $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$. Доля спектра этого радикала, по-видимому, мала и его трудно выделить на фоне других сигналов.

Константы СТС спектров ЭПР свободных радикалов в полиэтилене и полипропилене (в эрстедах)

Радикал	$a_{\text{H}}(\alpha)$	$a_{\text{H}}(\text{CH}_3)$	$a_{\text{H}}(\beta-1)$	$a_{\text{H}}(\beta-2)$
I— $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	22	—	54	17
II— $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$	21	—	33	33
III— $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)$	21	25	48	17
IV— $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$	—	23	24	6

В чистом ПП после диспергирования при температуре кипения азота спектр ЭПР состоит из сигналов первичных и вторичных радикалов; спектры всех радикалов четные с одинаковым расщеплением и из-за этого трудно наблюдать их взаимные превращения. Линейный ПЭ является более удобным объектом для анализа вторичных свободнорадикальных реакций.

ций в полиолефинах: в ПЭ существует только один тип концевых радикалов, а линии спектров радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ (см. таблицу) легко отличить друг от друга. При кратковременном диспергировании ПЭ в спектре ЭПР преобладают линии концевого радикала, а при длительном диспергировании — радикала со свободной валентностью в середине цепи.

На рис. 2 показано превращение спектра радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ в спектр радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ во время хранения образца измельченного ПЭ при 150°K . Концентрация радикалов (10^{17} г^{-1}) в процессе реак-

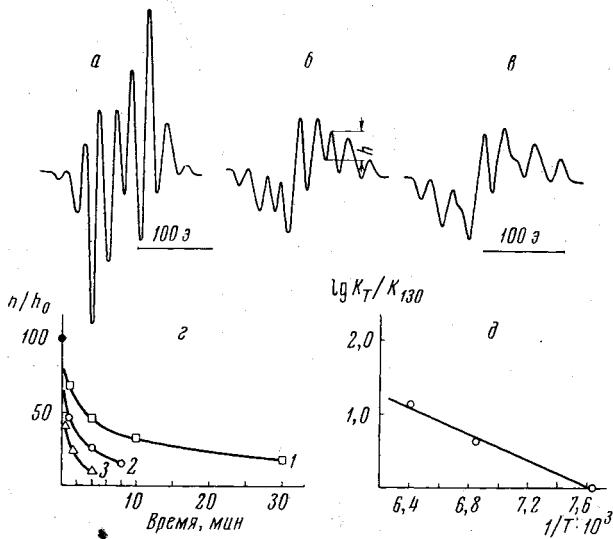


Рис. 2. Превращения спектров ЭПР свободных радикалов в линейном полизтилене:

а — спектр после диспергирования ПЭ при 80°K ; б и в — после нагревания образцов при 150°K в течение 5 мин. (б) и 25 мин. (в); г и д — кинетические кривые реакции передачи атома водорода в полизтилене при 130° (1), 146° (2) и 157°K (3)

ции сохраняется постоянной (с точностью до 20%). Аналогичные измерения проведены при 130° , 146 и 157°K . На рис. 2, г приведены кривые падения относительной интенсивности одной из линий (h) спектра радикалов I при трех температурах. Эти кривые можно совместить друг с другом путем изменения масштаба по оси абсцисс. На рис. 2, д показана зависимость скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса. Эффективная энергия активации неожиданно мала и составляет $4 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$. Для реакции $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ в газовой фазе энергия активации достигает $10-11 \text{ ккал/моль}$ [13].

Таким образом при механическом разрушении ПП и ПЭ можно наблюдать как первичные концевые радикалы, возникающие на месте разрыва полимерной цепи, так и радикалы со свободной валентностью в середине цепи, образующиеся в результате вторичных реакций. Параметры спектров ЭПР радикалов разных типов собраны в таблице. Реакция передачи атома водорода протекает в процессе разрушения образцов при температуре около $80-100^\circ\text{K}$; ее можно наблюдать и при нагревании реакции меров до 130°K и выше. В ПЭ температурный коэффициент реакции передачи атома водорода мал и соответствует энергии активации около 4 ккал/моль .

Выводы

Получены и проанализированы спектры ЭПР свободных радикалов в продуктах диспергирования полипропилена и полиэтилена. В полиэтилене при 77° К спектры соответствуют радикалам $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2-$, а в полипропилене $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Киселев, Н. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, Высокомолек. соед., 2, 1678, 1960.
2. H. Fischer, K. H. Hellwege, J. Polymer Sci., 56, 33, 1962.
3. H. Ioshido, B. Raaby, Acta chem. scand., 19, 42, 1965.
4. B. R. Loy, J. Polymer Sci., A1, 2251, 1963.
5. С. Е. Бреслер, Э. И. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 1374, 1959.
6. Э. Е. Томашевский. Диссертация, 1965.
7. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, 9, 180, 1964.
8. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., 7, 922, 1965.
9. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., Б9, 525, 1967.
10. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., Б9, 103, 1967.
11. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., 39, 2147, 1963; H. Fisher, Z. Naturforschg., 19a, 866, 1964.
12. P. B. Ay scough, C. Thompson, Trans. Faraday Soc., 58, 1477, 1962.
13. P. J. Boddy, E. W. Steacie, J. Canad. Chem., 39, 13, 1961.

FREE RADICALS AT MECHANICAL DEGRADATION OF POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE

V. A. Radtsig, P. Yu. Butyagin

Summary

ESR spectra of radicals in products of grinding of polyethylene and polypropylene have been recorded and analysed. At low temperature (77° K) in polyethylene the spectra correspond to radicals $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ and $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ in polypropylene to $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$.