

УДК 678.742:66.095.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ  
В СВЯЗИ С МЕХАНИЗМОМ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ЭТИЛЕНА**

**Г. Н. Герасимов, Н. М. Хомиковский, А. Д. Абкин**

Исследованиями кинетики гетерогенной полимеризации этилена [1—3] было установлено, что значительная часть растущих полимерных радикалов находится на поверхности или внутри твердого полиэтилена. Поведение этих радикалов, закрепленных в твердой фазе, определяет, по-видимому, все характерные особенности полимеризации этилена. В настоящей работе сделана попытка оценить при помощи ЭПР скорость некоторых превращений радикалов в полиэтилене (ПЭ) в условиях, близких к условиям полимеризации. Такая оценка, очевидно, необходима для понимания механизма этой сложной реакции.

Удобнее всего исследовать поведение радикалов в облученном полимере, поскольку структура этих радикалов хорошо изучена. Были измерены спектры ЭПР радиационного ПЭ и высококристаллического ПЭ, полученного на хромовых катализаторах.

Радиационный ПЭ получали полимеризацией этилена (содержание кислорода менее  $5 \cdot 10^{-3}\%$ , высших непредельных — 0,05—0,1%) в стальных ампулах в течение шести час. при комнатной температуре, при мощности дозы 10 рад/сек и давлении 250 ат. Каталитический ПЭ (представлен лабораторией технического катализа института им. Карпова) перекристаллизовывали из кислола для очистки от следов катализатора. Во всех случаях ПЭ перед облучением откачивали до постоянного веса при 60°, а затем при комнатной температуре в высоком вакууме в течение 17—20 час. для окончательного удаления низкомолекулярных примесей и воздуха, адсорбированного ПЭ. Облучение проводили в капиллярах из молибденового стекла в вакууме при  $-196^\circ$  и мощности дозы 200 рад/сек, общая доза 8 Мрад. После облучения полимер пересыпали в другой конец капилляра, охлажденный до  $-196^\circ$ , а остальную часть капилляра отжигали до исчезновения окраски. Контрольные измерения показали, что в отожженных капиллярах отсутствует сигнал ЭПР. Измерения выполнены на спектрометре с высокочастотной модуляцией.

На рис. 1 показано изменение спектров ЭПР облученных катализитического и радиационного ПЭ в зависимости от времени хранения в вакууме при комнатной температуре. Первоначальный спектр в обоих случаях состоит из шести компонент сверхтонкой структуры с расщеплением около 30 э и представляет, таким образом, спектр радикала I



Радиационный выход радикала I при  $-196^\circ$  в радиационном и катализитическом ПЭ примерно одинаков. Нагревание облученного ПЭ приводит к необратимым изменениям спектров ЭПР, однако, эти изменения различны в катализитическом и радиационном ПЭ. В течение часа при комнатной температуре число компонент в спектре ЭПР облученного катализитического ПЭ не меняется. Исказжение спектра в этом случае, как будет

видно из дальнейшего, не связано с появлением другого радикала. В результате нагревания ПЭ до комнатной температуры, по-видимому, происходит уширение компонент спектра вследствие уменьшения концентрации радикалов. Аналогичное изменение спектра наблюдается при

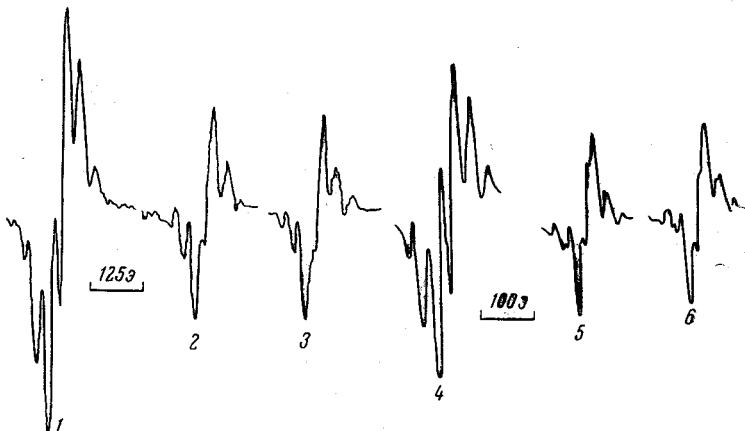


Рис. 1. Спектр ЭПР облученного катализитического ПЭ (1-3) и радиационного ПЭ (4-6) в зависимости от времени хранения при комнатной температуре:

1, 4 — исходные спектры; 2 — 10 мин.; 3 — 30 мин.; 5 — 30 мин.; 6 — 1 час

$-196^{\circ}$  и малых дозах облучения (рис. 2). Интенсивность сигнала в облученном катализитическом ПЭ уменьшается в течение первых 10 мин. при комнатной температуре, примерно, в два раза и затем уже практически не меняется в течение часа. Такое изменение интенсивности сигнала, очевидно, связано с неравномерным распределением радикалов I в облученном полиэтилене [4].

В радиационном ПЭ уже в течение первых 2—3 мин. хранения при комнатной температуре происходит изменение числа компонент сверхтонкой структуры спектра. Спектр становится семикомпонентным, причем расстояние между крайними компонентами 20—30 Г, между центральными — около 15 Г. Интенсивность сигнала за первые 30 мин. уменьшается примерно в два раза. В дальнейшем интенсивность и сверхтонкая структура спектра не меняются (рис. 1, спектры 5 и 6).

Было изучено изменение спектров ЭПР облученного полимера в присутствии этилена. Этилен для исследования отбирали после предварительной полимеризации в течение 6 час. при комнатной температуре, мощности дозы 11 рад/сек и начальном давлении 250 ат (выход полимера 2%).

Рис. 2. Изменение спектра ЭПР облученного радиационного ПЭ в зависимости от дозы облучения:

1 — 6; 2 — 2,2 з — 0,7 Мрад. Масштаб по интенсивности выбран так, чтобы отношение интенсивности к ширине сигнала оставалось примерно постоянным

Таким образом из этилена удалялись следы кислорода и других захватчиков радикалов. Полимер облучали в тех же условиях, что и раньше, в сосудах из молибденового стекла (рис. 3). После облучения сосуды выдерживали 30 мин. при комнатной температуре, затем помещали в стальную ампулу, откачивали воздух и разламывали тонкостенный стек-

лянный шарик (1) давлением этилена. Благодаря стеклянному фильтру (2) облученное стекло не попадало в полимер и не искажало спектров ЭПР. Полимер выдерживали определенное время в атмосфере этилена при комнатной температуре и давлении 60 ат, затем удаляли этилен, вскрывали ампулу в атмосфере аргона и перегружали полимер в капилляр для измерения спектров ЭПР. Общее время хранения облученного полимера при комнатной температуре один час.

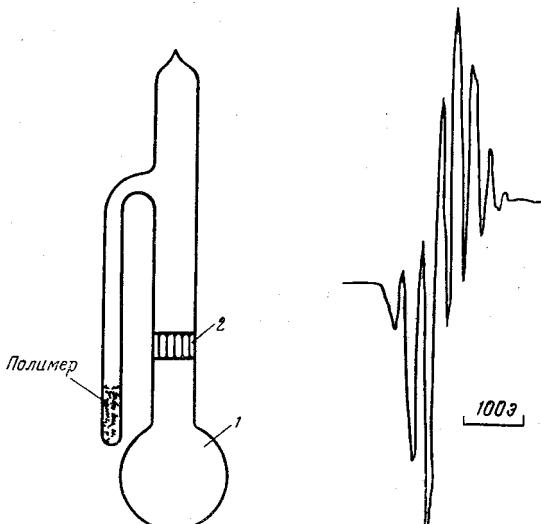


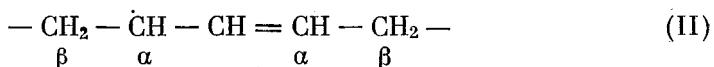
Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Сосуд для облучения полимера

Рис. 4. Спектр ЭПР облученного катализитического ПЭ после действия этилена на полимер. Коэффициент усиления сигнала в 8 раз больше, чем на спектрах 2, 3 рис. 1

Спектр ЭПР облученного катализитического ПЭ после выдерживания в атмосфере этилена в течение 5 мин. (рис. 4) полностью совпадает с теоретическим спектром алкильного радикала I. Это, в частности, показывает, что в полимере, по крайней мере в течение часа, аллильные радикалы II



в заметном количестве не образуются. Согласно кинетическим данным [2, 5] алкильные радикалы, возникающие при облучении ПЭ, инициируют привитую полимеризацию этилена. Поэтому можно было ожидать появления спектра радикала



Отсутствие такого радикала свидетельствует об эффективной реакции передачи цепи через полимер:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2 + -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_3 + -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ . Скорость этой реакции должна быть значительно выше, чем скорость аналогичной реакции для радикала I, главным образом, вследствие более высокой подвижности радикала III в твердом полиэтилене.

Значительные изменения формы и ширины компонент спектра радикала I, вероятно, связаны с нарушениями кристаллической решетки полимера, вызванными прививкой этилена. В результате увеличивается молекулярное движение и уменьшается дипольное уширение линий в спектре ЭПР [6]. Интенсивность сигнала в облученном катализитическом ПЭ после

действия этилена уменьшается в 3—4 раза. Заметно увеличение скорости рекомбинации алкильных радикалов в присутствии этилена обусловлено, очевидно, резким возрастанием скорости перемещения валентности в полимере вследствие роста полимерных цепей и последовательных реакций передачи цепи. Возможна также передача цепи через молекулы этилена с по-

следующей рекомбинацией образовавшегося радикала с радикалом в полимере. Аналогичный процесс происходит при взаимодействии водорода с облученным ПЭ [7].

Интенсивность и сверхтонкая структура спектра ЭПР облученного радиационного ПЭ меняются в зависимости от продолжительности действия этилена на полимер. Через 10 мин. спектр становится нечетным (5 линий), причем расстояние между соседними линиями составляет, в среднем, 23 э (рис. 5). Сопоставление с литературными данными [8] показывает, что образующийся спектр, вероятнее всего, относится к аллильному радикалу II. В работе [8] было установлено, что спектр ЭПР радикала II обратимо меняется в зависимости от температуры измерения — от пятикомпонентного при  $+70^\circ$  до семикомпонентного при  $-110^\circ$ . Эти изменения связаны с искаложением нормальной структуры ал-

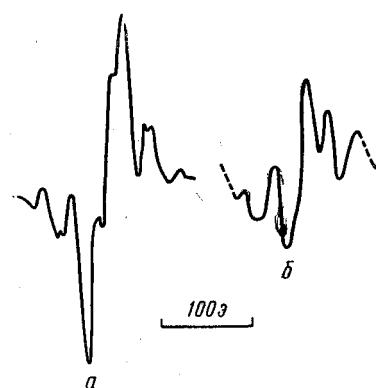


Рис. 5. Изменение спектра ЭПР облученного радиационного ПЭ после действия этилена на полимер:

*a* — исходный спектр; *b* — спектр после контакта ПЭ с этиленом в течение 10 мин. при 60  $^{\circ}\text{C}$  и 25°

лильного радикала под действием кристаллической решетки полимера и соответствующим нарушением эквивалентности  $\beta$ -протонов. В наших опытах образец охлаждали до  $-196^\circ$  в течение нескольких секунд, и в полимере в значительной степени сохранялась неравновесная высокотемпературная структура радикала II. Как видно из рис. 5, стабильные аллильные радикалы, образующиеся после гибели алкильных радикалов, составляют около 20% от исходного количества радикалов I в облученном полимере до размораживания. Этот результат согласуется с литературными данными о выходе радикала II после прогрева облученных образцов ПЭ различной плотности [9].

Проведенные исследования показывают, что время исчезновения алкильных радикалов при действии этилена на облученный радиационный ПЭ совпадает со временем гибели кинетических цепей при радиационной полимеризации этилена [2]. Это дает основания полагать, что оба процессы протекают одинаково. Поскольку аллильные радикалы II практически не взаимодействуют с этиленом, можно считать, что обрыв цепи при радиационной полимеризации этилена в твердом полимере происходит двумя путями: рекомбинация растущих радикалов III и образование аллильного радикала при взаимодействии растущей цепи с двойной связью в полимере. Обе эти реакции протекают в условиях полимеризации со сравнимыми скоростями, что необходимо учитывать при анализе кинетической схемы процесса.

Любопытно, что выход аллильных радикалов, остающихся после действия этилена, в катализитическом ПЭ, по-видимому, значительно меньше, чем в радиационном ПЭ. Это можно объяснить следующим образом. Известно, что радикалы I распределены в облученном полимере неравномерно, однако причины такого распределения неясны. Возможно, что возбужденный атом водорода, возникающий в первичном акте, реагирует с одной из соседних молекул полимера [10]. Тогда расстояние между радикалами будет увеличиваться с ростом средней длины пробега атома водорода в по-

лимере. Молекулы радиационного ПЭ содержат длинные ответвления [11], которые могут вызывать протяженные нарушения в кристаллической решетке полимера и облегчать тем самым диффузию атомов водорода. Соответственно увеличивается вероятность того, что алкильный радикал располагается рядом с двойной связью. Может быть поэтому в радиационном ПЭ в отличие от катализитического, часть аллильных радикалов образу-

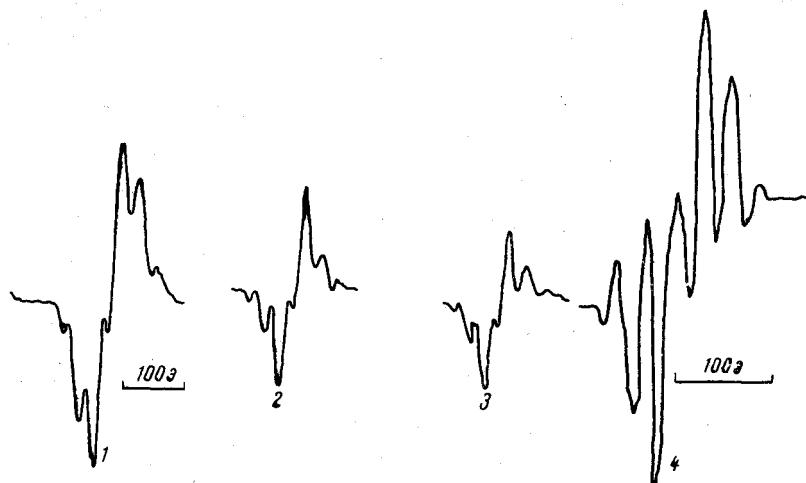


Рис. 6. Спектры ЭПР облученного радиационного ПЭ:

1, 2, 3 — исходного ПЭ (1) и выдержанного при комнатной температуре 30 мин. (2) и 1 час (3), перед облучением ПЭ перекристаллизован из ксиола; 4 — перекристаллизованный ПЭ, облученный при  $-196^{\circ}\text{C}$  после контакта ПЭ с этиленом в течение 5 мин. при 60 ат и  $25^{\circ}\text{C}$

ется непосредственно после нагревания полимера до комнатной температуры. Кроме того, поскольку образование аллильного радикала связано со значительной деформацией решетки, этот процесс, вероятно, протекает легче в сильно дефектном кристалле радиационного полимера, чем в решетке катализитического ПЭ. Нами был измерен спектр ЭПР облученного радиационного ПЭ, который предварительно перекристаллизовывали из ксиола (рис. 6, спектры 2 и 3). Перед облучением полимер многократно промывали бензолом и в высоком вакууме удаляли низкомолекулярные примеси. Полученный спектр практически не отличается от спектра ЭПР облученного катализитического полимера. Изменение спектра при действии этилена на полимер (рис. 6, спектр 4) такое же, как в катализитическом ПЭ. По-видимому, в процессе кристаллизации происходит упорядочение данных ответвлений и «залечивание» дефектов кристаллической решетки.

При высоких температурах дефекты кристалла уже не играют существенной роли и выход аллильных радикалов после прогрева облученного ПЭ до высокой температуры примерно одинаков для различных типов ПЭ [9]. Конечно, приведенные здесь соображения очень приблизительны. Для решения вопроса требуются дополнительные экспериментальные исследования.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории молекулярной спектроскопии института им. Карпова В. И. Муромцеву и Н. В. Вейну за помощь в измерении спектров ЭПР.

### Выводы

- Измерены спектры ЭПР облученного радиационного и катализитического полиэтилена (ПЭ) и определено изменение спектров при действии этилена на полимер.

2. Установлено, что при действии этилена ( $60 \text{ atm}$ ,  $25^\circ$ ) в радиационном ПЭ, в отличие от линейного катализитического ПЭ, алкильные радикалы гибнут в течение 5—10 мин. и образуются устойчивые аллильные радикалы.

3. Показана связь между radicalными процессами в облученном ПЭ и кинетикой гетерогенной радиационной полимеризации этилена.

4. Различие между радиационным и катализитическим ПЭ определяется, по-видимому, структурой полимера.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
19 II 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Ерусланский, Ф. И. Дунтограф, Н. Я. Тумаркин, Makromolek. Chem., 66, 205, 1963.
2. Г. Н. Герасимов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 156, 4150, 1964.
3. S. Machi, M. Hagiwara, M. Cotoda, T. Kagiya, J. Polymer Sci., A3, 2931, 1965.
4. E. J. Lawton, J. S. Balwit, K. S. Powell, J. Chem. Phys., 33, 395, 1960.
5. С. С. Медведев, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский и др., Высокомолек. соед., 2, 904, 1960.
6. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс свободных радикалов. Изд. иностран. лит., 1961.
7. M. Dole, F. Grasso, J. Phys. Chem., 66, 493, 1962.
8. Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен. Высокомолек. соед., 4, 696, 1962.
9. A. Charlesby, D. Libby, M. G. Ormrod, Proc. Roy. Soc., A262, 207, 1961.
10. А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Тр. I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 271.
11. И. Г. Соболева, Н. В. Макледова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1234, 1960

#### STUDY OF RADICALS IN IRRADIATED POLYETHYLENE IN CONNECTION WITH MECHANISM OF RADIATION ETHYLENE POLYMERIZATION

G. N. Gerasimov, P. M. Khomikovskii, A. D. Abkin

##### Summary

Radicals in irradiated polyethylene have been studied by means of ESR technique under conditions close to ones of heterogeneous radiation ethylene polymerization. At  $25^\circ\text{C}$  and  $60 \text{ atm}$ . of ethylene pressure alkyl radicals are rapidly disappearing. In radiation polyethylene in difference with linear catalytic polymer parallel with recombination of the radicals stable allyl radicals formation occurs. Both reactions proceed at polymerization conditions with comparable rates that has to be taken into account at analysis of kinetic data on radiation ethylene polymerization to solid polymer.