

УДК 678.01:54

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ
В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ИНГИБИТОРОВ*Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов*

При изучении механизма разнообразных свободнорадикальных процессов в твердых полимерах очень часто возникает необходимость в измерении скорости образования радикалов. В работе [1] для этой цели был предложен метод ЭПР. Этот метод, однако, может быть использован только для условий, при которых свободные радикалы погибают достаточно медленно и накапливаются в системе в значительной концентрации. В кинетических исследованиях цепных жидкокфазных реакций полимеризации и окисления блестящие результаты дал метод ингибиторов [2], который позволяет с достаточно хорошей точностью измерять скорость инициирования в широком диапазоне величин (10^{-4} — 10^{-9} моль/л·сек). В настоящей работе разработан вариант метода ингибиторов для измерения скорости инициирования в твердых полимерах и измерены константы скорости распада на радикалы ряда инициаторов в полиэтилене (ПЭН) и полистироле (ПС).

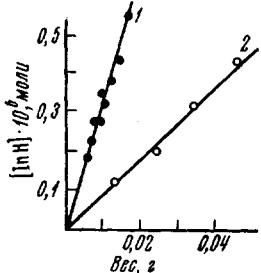


Рис. 1. Зависимость со-
держания ингибитора от веса пленки
для систем:

1 — ПС + α -нафтол + ПМК; 2 —
ПЭН + α -нафтиламин + ДАК

веску ПЭН растворяли в горячем ксиоле или хлорбензоле, в раствор полимера вводили раствор ингибитора и инициатора, после чего раствор выливали на целлофановую подложку; пленку сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Пленку ПС готовили аналогичным образом, но растворителем служил бензол; растворение полимера производили при комнатной температуре. Для одного образца пленки наблюдается прямая пропорциональность между весом пленки и содержащимся в ней ингибитором (рис. 1), что указывает на макроскопическую равномерность распределения ингибитора в пленке.

Для анализа на содержание ингибитора и инициатора взвешенный образец пленки ПЭН помешали в хлорбензол. За три часа при комнатной температуре ингибитор и инициатор полностью переходили в раствор.

Ингибитор определяли колориметрически после проведения реакции азосочетания в метанольном растворе [3]. Перекись анализировали подометрически. Содержание ДАК определяли по скорости расходования ингибитора в нагретом до 80° растворе: $[ДАК] = \frac{2 \cdot w_{in}}{k_i}$, $k_i = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ [2].

Методика

ПЭН высокого давления с мол. весом $2,7 \cdot 10^5$ и ПС (эмulsionный) с мол. весом $4,7 \cdot 10^5$ очищали переосаждением из раствора в хлорбензоле. В качестве инициаторов были взяты перекись масляной (ПМК), лауриновой (ПЛК) и стеариновой (ПСК) кислот, а также динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). В качестве ингибиторов (акцепторов радикалов) были взяты α -нафтол и α -нафтиламин. Инициаторы и ингибиторы очищали перекристаллизацией. Пленку ПЭН, содержащую инициатор и ингибитор, готовили следующим образом.

веску ПЭН растворяли в горячем ксиоле или хлорбензоле, в раствор полимера вводили раствор ингибитора и инициатора, после чего раствор выливали на целлофановую подложку; пленку сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Пленку ПС готовили аналогичным образом, но растворителем служил бензол; растворение полимера производили при комнатной температуре. Для одного образца пленки наблюдается прямая пропорциональность между весом пленки и содержащимся в ней ингибитором (рис. 1), что указывает на макроскопическую равномерность распределения ингибитора в пленке.

Для анализа на содержание ингибитора и инициатора взвешенный образец пленки ПЭН помешали в хлорбензол. За три часа при комнатной температуре ингибитор и инициатор полностью переходили в раствор.

Ингибитор определяли колориметрически после проведения реакции азосочетания в метанольном растворе [3]. Перекись анализировали подометрически. Содержание ДАК определяли по скорости расходования ингибитора в нагретом до 80° растворе: $[ДАК] = \frac{2 \cdot w_{in}}{k_i}$, $k_i = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ [2].

В случае полистирола анализ на ингибитор и инициатор проводили следующим образом: пленку, содержащую ингибитор и инициатор, растворяли в бензоле при комнатной температуре, полистирол осаждали метанолом, осадок отфильтровывали, полученный раствор анализировали на содержание ингибитора и инициатора, как и в случае полиэтиленовых пленок.

Опыты проводили следующим образом. Пленку, содержащую ингибитор и инициатор, помещали в стеклянный термостатированный реактор и в атмосфере воздуха выдерживали определенное время, после чего проводили анализ на содержание ингибитора и инициатора. Контрольные опыты показали, что в условиях опытов при 80° как инициатор, так и ингибитор не улетучиваются в заметной степени.

В конденсированной фазе часть радикалов, образовавшихся при распаде инициатора с константой k_p , выходит в объем, а часть рекомбинирует с образованием молекулярных продуктов, отличных от инициатора. Вероятность выхода радикалов в объем $\beta = (2k_p / k_{in})^{-1}$, где k_{in} — константа скорости инициирования. Константу

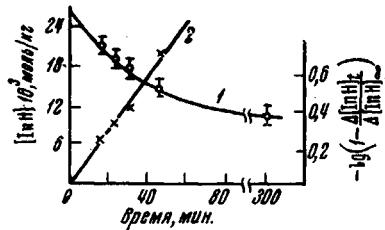


Рис. 2

Рис. 2. Кинетическая кривая расходования α-нафтола при 80° в ПС (инициатор — ПЛК) (1) и спрямление ее по формуле (1) (2)

Рис. 3. Зависимость k_{in} от концентрации ингибитора при распаде ПЛК в полистироле при 80°. $[ПЛК] = 6,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг

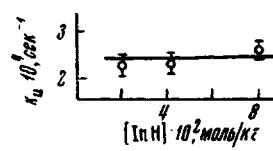


Рис. 3

k_{in} определяли по начальной скорости расходования ингибитора при предположении, что с одной молекулой ингибитора реагируют два радикала, как это имеет место в жидкой фазе для реакции перекисных радикалов с фенолами и аминами [2]:

$$k_{in} = \frac{2w_{in}}{[I]_0}, \text{ где } [I]_0 \text{ — начальная концентрация инициатора. Константу } k_p \text{ в ряде}$$

опытов определяли по кинетике расходования инициатора из формулы:

$$k_p = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[I]_0}{[I]_t}. \quad (1)$$

Константу k_p определяли также и другими методами. Опыты проводили до полного расходования инициатора (ингибитор брали в избытке) и по кинетике расходования ингибитора определяли k_p из графика (этот метод описан в [4]):

$$k_p \cdot t = 2,3 \lg \frac{\Delta [InH]_\infty}{\Delta [InH]_\infty - \Delta [InH]_t}, \quad (2)$$

где $\Delta [InH]_\infty$ — изменение концентрации ингибитора в конце опыта. Типичные результаты одного из опытов представлены на рис. 2. Вероятность выхода радикалов в объеме β определяли из отношения: $\beta = \frac{\Delta [InH]_\infty}{[I]_0}$.

Другой способ нахождения β — по формуле: $\frac{1}{\beta} = \frac{2k_n}{k_{in}}$, где k_{in} — определена

по начальной скорости расходования ингибитора. Были использованы оба способа вычисления β и в большинстве случаев они дали близкие результаты.

Метод ингибиторов, как известно, дает надежные результаты только тогда, когда практически все свободные радикалы реагируют с ингибитором, а ингибитор расходуется только по реакции со свободными радикалами [2]. Критерием того, что это условие выполняется, является независимость скорости расходования ингибитора или величины k_{in} , измеряемой на опыте, от концентрации ингибитора. Это условие выполняется (в пределах ошибки опыта), как видно из рис. 3. По сравнению с опытами в жидкой фазе метод ингибиторов в твердой фазе дает менее точные результаты.

Таблица 1

$[\text{InH}]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$[\text{И}]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$\beta = \frac{\Delta [\text{InH}]_0}{[\text{И}]_0}$	$k_{p_1} \cdot 10^4$, по формуле (1) сек $^{-1}$	$k_{p_1} \cdot 10^4$, по формуле (2) сек $^{-1}$	$k_{\text{И}} = \frac{2w \text{InH}}{[\text{И}]_0 \cdot 10^3}$, сек $^{-1}$	$\beta_1 = \frac{k_{\text{И}}}{2k_{p_1}}$	$\beta_2 = \frac{k_{\text{И}}}{2k_{p_2}}$	Темпера- тура, °С
П Э Н + Д А К + α-нафтиламин								
0,47	2,14	0,11	—	—	$0,92 \cdot 10^{-4}$	—	—	80
0,8	2,9	0,10	6,5	3,7	$0,79 \cdot 10^{-4}$	0,07	0,43	
1,0	3,62	0,12	4,25	4,25	$0,56 \cdot 10^{-4}$	0,09	0,09	
1,2	6,23	0,11	3,4	3,8	$0,84 \cdot 10^{-4}$	0,09	0,08	
2,9	6,25	0,14	3,5	2,9	—	0,13	0,12	
П Э Н + П Л К + α-нафтол								
1,4	2,30	—	4,8	4,4	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,42	0,46	80
0,76	1,4	0,38	—	4,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	—	0,26	
0,5	0,27	0,37	—	4,1	$3 \cdot 10^{-4}$	—	0,37	
8,4	3,3	0,64	—	6,1	$4,4 \cdot 10^{-4}$	—	0,36	
5,65	2,3	0,61	6,2	11	$8,2 \cdot 10^{-4}$	0,66	0,36	
1,8	1,5	0,43	—	—	—	—	—	
П С + П Л К + α-нафтол								
4,06	6,75	0,3	—	—	$2,25 \cdot 10^{-4}$	—	—	80
8,0	6,4	0,37	—	3,6	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—	0,36	
4,14	4,5	0,36	3,9	3,5	$2,3 \cdot 10^{-4}$	—	0,32	
2,6	6,13	0,254	—	4,6	$2,85 \cdot 10^{-4}$	—	0,31	
3,45	5,4	0,33	2,0	2,2	$1,24 \cdot 10^{-4}$	0,28	0,28	70
6,9	6,3	0,30	—	—	—	—	—	
6,9	6,3	0,43	—	12,5	$7,6 \cdot 10^{-4}$	—	0,30	90
П С + П М К + α-нафтол								
2,45	1	0,15	—	—	$1,28 \cdot 10^{-4}$	—	—	80
5,88	5	—	—	4,8	—	0,14	—	
П С + П С К + α-нафтол								
5,8	6	0,28	—	4,5	$1,47 \cdot 10^{-4}$	—	0,16	80
П С + Д А К + α-нафтиламин								
			$\beta = 0,06 \pm 0,01, 80^\circ$					
			$\beta = 0,05 \pm 0,03, 80^\circ$					

ты и требует проведения большего числа опытов. Это связано с трудностями в приготовлении идентичных образцов пленок с заданными концентрациями ингибитора и инициатора и с худшой воспроизводимостью опытов. Средняя ошибка в измерении k_u в составляла $\pm 15\%$.

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов приведены в табл. 1, а усредненные значения k_p , k_i и β сведены в табл. 2, где они сопоставлены с величинами констант для жидкой фазы (для ДАК в бензole [5] и для перекисных инициаторов в стироле [6]). Для ДАК константа распада k_p в твердом полимере (ПЭН) в 2,5 раза больше, чем в жидкой фазе, а k_i , наоборот, — в 2,5 раза меньше. Более низкое значение k_i в полимере объясняется низким значением β в твердой фазе: 0,12 в ПЭН и 0,05—0,06 в ПС. Для распада ДАК в полибутиленгликольдиметакрилате в работе [1] также получено низкое значение β , равное 0,03 при 50°. Таким образом, для ДАК характерно резкое уменьшение вероятности выхода радикалов в объем при переходе от жидкой фазы к твердой.

Для перекисных соединений константа распада в полимерах в 2—5 раз меньше, чем в жидкой фазе, а вероятность выхода радикалов в объем

Таблица 2

Величины k_p , k_i и β для разных инициаторов в полимерах

Поли- мер	Ингибитор	Ини- циатор	Тем- пе- ра- тура, °С	Экспериментальные данные			Литературные данные для жидкой фазы		
				$k_p \cdot 10^4$, сек ⁻¹	$k_i \cdot 10^4$, сек ⁻¹	β	k_p , сек ⁻¹	k_i , сек ⁻¹	β
ПЭН	α-Нафтил- амин	ДАК	80	4,0(±0,4)	0,8(±0,1)	0,12(±0,02)	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	0,60
ПЭН	α-Нафтол	ПЛК	80	5,8(±1,7)	4,6(±1,7)	0,46(±0,1)	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,48
ПС	То же	ПЛК	70	2,2	1,24	0,32(±0,05)	—	—	—
	»		80	4,4(±0,7)	2,5(±0,3)	0,33(±0,05)	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,48
	»		90	12,5	7,6	0,35(±0,05)	—	—	—
ПС	»	ПМК	80	4,8	1,28	0,15±0,02	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,50
ПС	»	ПСК	80	4,5	1,85	0,22±0,06	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,47
ПС	»	ДАК	80	—	—	0,06±0,01	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	0,60
ПС	α-Нафтил- амин	ДАК	80	—	—	0,05±0,03	—	—	—

в полимере не сильно отличается от жидкой фазы (всего в 1,5—3 раза меньше). В работе [7] для распада перекиси бензоила в полипропилене при 95° также было получено высокое значение β , равное 0,6.

Распад ПЛК в ПС был изучен при разных температурах (70—90°). Энергия активации распада оказалась равной 21 ± 4 ккал/моль.

Полученные результаты позволяют обсудить в общих чертах вопрос о механизме выхода радикалов в объем из клетки в твердом полимере. Известно, что в слабовязких жидкостях радикалы выходят в объем из клетки растворителя вследствие диффузии. В твердом полимере коэффициент диффузии в сотни раз меньше, чем в жидкости, и при диффузионном механизме выхода радикалов из клетки в твердом полимере следовало бы ожидать уменьшения β в сотни раз по сравнению с жидкостью, где $\beta \approx 0,5$. Так как этого не наблюдается, то следует предположить эстафетный (акцепторный) механизм выхода свободной валентности из клетки в объем в результате реакции радикала с окружающими его сегментами макромолекулы. С этим механизмом согласуется тот факт, что β в случае ДАК значительно меньше, чем у перекисей. При распаде

ДАК образуются радикалы $\text{CH}_3 > \text{C}^\cdot - \text{CN}$ — сравнительно слабые акцепторы водорода, а при распаде перекиси — радикалы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$, которые являются более активными. При таком механизме выхода радикалов в объем можно было ожидать, что ингибитор принимает в нем участие. Результаты опытов с разными концентрациями ингибиторов (рис. 1, табл. 1) показывают, что как β , так и k_i не зависят от концентрации ингибитора. Следовательно, такие концентрации ингибитора, как $0,5-5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, достаточно малы и ингибитор не принимает заметного участия в процессе выхода радикалов в объем из клетки твердого полимера.

Выходы

1. Показана применимость метода ингибиторов для определения скоростей инициирования и эффективности инициирования в твердых полимерах.

2. Методом ингибиторов изучен распад ряда перекисных инициаторов и динитрила азоизомасляной кислоты в полиэтилене и полистироле, измерены вероятность выхода радикалов в объем, константы инициирования и распада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Высокомолек. соед., **4**, 1140, 1964.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
3. Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, **146**, 394, 1962.
4. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2037.
5. F. M. Lewis, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 747, 1949.
6. А. И. Юрженко, С. С. Иванчёв, В. И. Галибей, Докл. АН СССР, **140**, 1348, 1961.
7. A. V. Tobolsky, P. M. Nopling, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3925, 1964.

RATE OF RADICAL RISING IN SOLID POLYMERS AS MEASURED BY INHIBITION METHOD

N. V. Zolotova, E. T. Densov

Summary

Rate of radical rising in solid polymers has been measured by studies of inhibitor consumption, rate constants of initiator decomposition (k_d), radical rising (k_1) and probability of radical liberation into volume (β) have been measured. The inhibitors used are α -naphtol and α -naphthylamine. Values of k_d , k_1 and β obtained for polystyrene (PS) and polyethylene (PE) at 80°C are $4 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $0.8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ and 0.12 for PE and $\beta = 0.05$ for PS when initiator is AIBN. For lauryl peroxide in PE $k_d = 5.8 \cdot 10^{-4}$, $k_1 = 4.6 \cdot 10^{-4}$, $\beta = 0.46$ in PS $4.1 \cdot 10^{-4}$, $2.5 \cdot 10^{-4}$ and 0.33 for stearyl peroxide in PS $4.5 \cdot 10^{-4}$, $1.85 \cdot 10^{-3}$ and 0.22; for butyral peroxide in PS $4.8 \cdot 10^{-4}$, $1.28 \cdot 10^{-4}$ and 0.15. High values of β in polymers are related to relay-race mechanism of radical liberation from cell.