

УДК 541.143:515

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СПОНТАННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНО

Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий

Изучение закономерностей превращений радикалов, образующихся в полимерах под действием ионизирующих излучений, при последующем воздействии света необходимо для выяснения механизма изменения свойств полимеров при одновременном воздействии радиации и светового потока, и также для выяснения свойств образующихся радикалов. Ранее было установлено, что в γ -облученном полипропилене алкильные и полиеновые радикалы под действием УФ-света превращаются в алкильные [1, 2]. В работе [3] была исследована кинетика этих превращений, а в [1, 2] показано, что подобные процессы являются обратимыми. Обратимые превращения могут происходить спонтанно даже при температуре жидкого азота. Количественное изучение обратимых превращений и их связи со свойствами полимера существенно для выяснения свойств радикалов, образующихся под одновременным действием света и радиации. В этой работе исследована кинетика обратимых превращений алкильных радикалов в аллильные в γ -облученном и подвергнутом затем воздействию света полипропилене разной степени кристалличности.

Исследовали изотактический полипропилен (ПП) со степенью кристалличности 50% (образец 1) и 80% (образец 2). Источником УФ-излучений служила ксеноновая лампа ДК_пШ-1000. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301. Подробности методики описаны в [1–3].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые спонтанного превращения алкильных радикалов $\sim \text{CH}(\text{CH}_3) - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}(\text{CH}_3) \sim$ в аллильные $\sim \text{CH}(\text{CH}_3) - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_3) \sim$ в ПП различной степени кристалличности. Как видно из рисунка, кривые имеют «ступенчатый» характер. Степень превращения радикалов для образцов с одинаковой кристалличностью определяется температурой (рис. 1, кривые 1 и 2) и не зависит от того, как быстро она достигается. Температурный интервал, в котором превращение происходит полностью, определяется степенью кристалличности полимера: для образца 1 до 200° К и для образца 2 до 300° К. Таким образом, в образце с большой степенью кристалличности полное превращение радикалов происходит при более высокой температуре. Отсюда может быть сделан вывод, что спонтанное превращение алкильных радикалов в аллильные связано со степенью подвижности полимерных цепей. Этот факт, а также «ступенчатый» характер кинетических кривых могут быть объяснены, если предположить, что в ПП существуют различные микрообласти, в каждой из которых превращение алкильных радикалов в аллильные идет со своим значением энергии активации. Поскольку в каждой такой области превращение описывается уравнением первого порядка, то, согласно [4], количество непревратившихся при данной тем-

пературе алкильных радикалов линейно зависит от температуры. Наклон этой прямой дается уравнением

$$\frac{E_2 - E_1}{E_1} = \frac{T_0 - T_1}{T_1}, \quad (4)$$

где T_0, T_1 соответствуют условиям $R_{ct}(T_0) = 0$ и $R_{ct}(T_1) = R_0$ соответственно, E_1, E_2 — энергия активации для двух областей превращения радикалов.

На рис. 2 приведены экспериментальные величины «ступеньки» в зависимости от температуры. Полученные значения $\Delta E / E$ равны: 0,7 (для

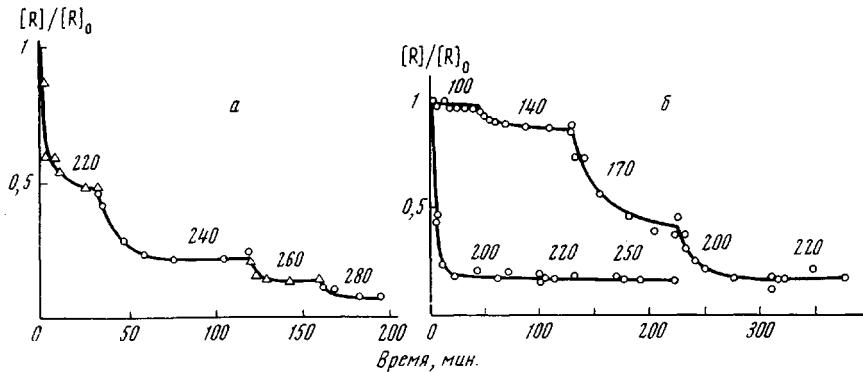


Рис. 1. Кинетические кривые темнового превращения алкильных радикалов в алийные в ИП со степенью кристалличности 80 (а) и 50% (б) (цифры у кривых соответствуют температуре)

образца 1) и 1,6 (для образца 2). Ранее было найдено [5], что рекомбинация алкильных радикалов в ПП также имеет «ступенчатый» характер. Проанализировав эти данные, мы получили $\Delta E / E = 1,5$. В соответствии с рассматриваемой моделью кинетические кривые изотермического спон-

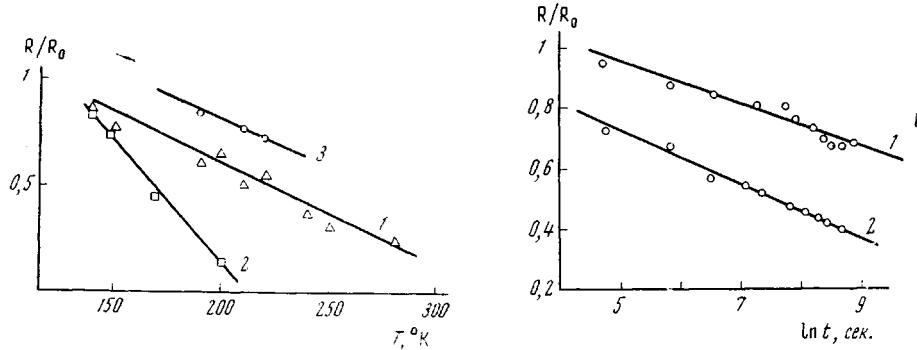


Рис. 2. Зависимость величины «ступенек» от температуры для превращения радикалов ПП: 1 — образец 1; 2 — образец 2; 3 — величина ступенек для рекомбинации

Рис. 3. Линейные анаморфозы изотермического спонтанного превращения алкильных радикалов при 135 (1) и 150°К (2)

тенного превращения радикалов должны спрямляться в координатах $R(t) — \ln t$. Это действительно наблюдается (рис. 3). Из наклона полученных прямых можно определить ширину функции распределения $E_2 — E_1$. Используя значения $\Delta E / E_1$, $E_2 — E_1$ и аналитическую зависимость

$$R(t) = R_0 \frac{RT}{E_2 - E_1} \{E_i(-k_1t) - E_i(-k_2t)\}, \quad (2)$$

где $E_i(-k_{1,2}t)$ — интегральная показательная функция, $k_{1,2} = k_0 \exp(-E_{1,2}/R'T)$ — константа скорости превращения, R' — универсальная газовая постоянная, мы нашли эффективные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации. При 150°K они равны $k_0 = 3 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$, $E = 5 \text{ ккал/моль}$. Полученная величина k_0 вполне разумна для мономолекулярных реакций [6]. Следует заметить, что полученное значение энергии активации превращений радикалов близко к энергии активации рекомбинации радикалов в ПП в том же интервале температур [5]. Можно полагать, что и в случае ступенчатых кинетических кривых энергия активации, определенная путем совмещения начальных участков кинетических кривых изменением масштаба [7], дает правильные значения.

При превращении аллильных радикалов в алкильные под действием света скорость обратной реакции (алкильные \rightarrow аллильные) не зависит от температуры [3]. Известно, что аллильный радикал поглощает квант света с энергией $\sim 5,2 \text{ эв}$ [7]. Из электронно-возбужденного аллильного радикала образуется алкильный радикал в основном электронном состоянии, так как его электронно-возбужденное состояние лежит выше, чем у аллильного радикала. Поскольку разница в положении основных электронных уровней алкильного и аллильного радикалов составляет $\sim 0,7-1 \text{ эв}$ [9], то в результате фотопревращения должна выделяться энергия $4,2-4,5 \text{ эв}$. Эта энергия, по-видимому, уходит на возбуждение колебаний в кристаллической решетке полимера (оптических и акустических фононов). Длина свободного пробега фононов определяется ангармонизмом решетки и наличием в ней дефектов (свободные радикалы, двойные связи, разветвления и т. д.).

Рассеиваясь на свободных радикалах, фононы могут инициировать перемещение свободной валентности. Таким образом, протекание обратной реакции будет в значительной степени определяться рассеянием фононов на радикалах и этим отличаться от темновой. Наличием сверхравновесного возбуждения решетки, по-видимому, объясняется фоторекомбинация сопряженных радикалов, отстоящих друг от друга на расстоянии $50-100 \text{ \AA}$ [3]. Миграцию радикальных состояний на большие расстояния наблюдали авторы [10] в твердых веществах при воздействии высокочастотного разряда, что также объяснили сверхравновесным возбуждением.

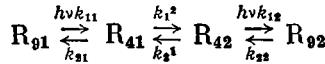
В принципе, скорость обратной реакции должна зависеть от интенсивности света. Отсутствие такой зависимости в нашем случае может быть вызвано тем, что в решетке полимера при достаточно большой интенсивности света имеется избыточное количество фононов и скорость обратного превращения лимитируется другими процессами.

Как видно из рис. 1, скорость разогрева образца влияет на скорость превращения радикалов. Увеличение скорости превращения, по-видимому, тоже связано с сверхравновесным возбуждением решетки, так как при превращении алкильного радикала в аллильный выделяется около 1 эв энергии.

Из экспериментальных результатов [3] следует, что алкильные радикалы, образовавшиеся из аллильных, в поле светового излучения могут мигрировать на расстояния около 100 \AA . В полимере, состоящем из аморфной и кристаллической фазы, после γ -облучения и выдерживания образца при 300°K все радикалы, находящиеся в аморфной фазе, погибнут и останутся только аллильные радикалы в кристаллической фазе. При освещении такого образца УФ-светом образовавшиеся в процессе фотопревращения алкильные радикалы путем миграции могут попасть в аморфную фазу и стабилизироваться там в виде аллильных или алкильных радикалов. Процесс фотопревращения аллильных радикалов в аморфной фазе полимера, по-видимому, будет протекать с другой скоростью, чем в кристаллической. Это касается главным образом обратной реакции. Учитывая вышеизложенное, можно полагать, что для описания фотопревращения радикалов

в двухфазной системе нельзя пользоваться уравнениями, приведенными в [3].

Рассмотрим схему для полимера, состоящего из аморфной и кристаллической фазы. Обозначим R_{41} , R_{91} и R_{42} , R_{92} алкильные и аллильные радикалы в кристаллической и аморфной фазе соответственно, k_{11} , k_{12} — скорости прямой реакции в кристаллической и аморфной фазах, k_{21} , k_{22} — скорости обратных реакций, $k_1^2 = k_2^1$ — скорость перехода радикала из одной фазы в другую



Изменения концентрации радикалов под действием света описываются системой уравнений (I — интенсивность света)

$$\begin{aligned} R_{41}' &= I k_{11} R_{91} - k_{21} R_{41} + k_2' R_{42} - k_1^2 R_{41} \\ R_{42}' &= I k_{12} R_{92} - k_{22} R_{42} - k_2' R_{42} + k_1^2 R_{41} \\ R_{91}' &= I k_{11} R_{91} + k_{21} R_{41} \\ R_{92}' &= I k_{12} R_{92} + k_{22} R_{42}, \end{aligned} \quad (3)$$

причем $R = R_{41} + R_{42} + R_{91} + R_{92}$.

Поскольку различить аллильные и алкильные радикалы, находящиеся в разных фазах, мы не можем, то приходится следить за общим изменением соотношения между количеством аллильных и алкильных радикалов в образце. Точное решение приведенной системы уравнений не представляется возможным. Поэтому рассмотрим

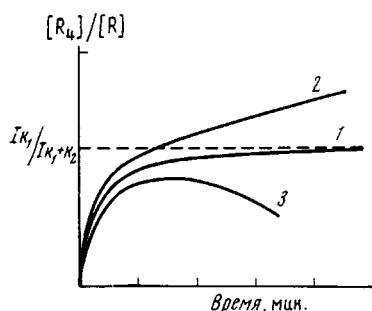


Рис. 4

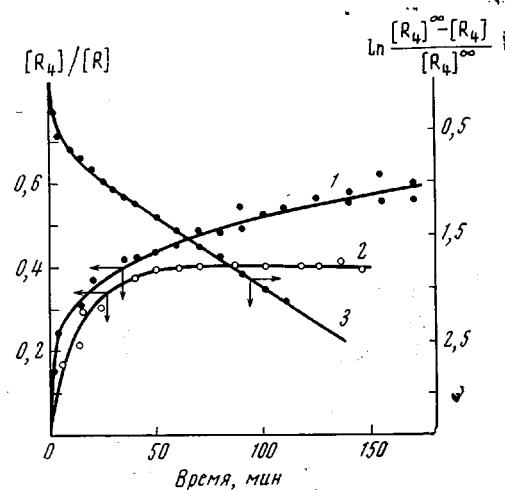


Рис. 5

Рис. 4. Теоретически возможные кривые кинетики фотопревращения радикалов в полимерах с учетом кристаллической и аморфной фаз: 1 — $\chi_2 = \chi_1$; 2 — $\chi_2 < \chi_1$; 3 — $\chi_2 > \chi_1$

Рис. 5. Кинетические кривые фотопревращения радикалов в ПП со степенью кристалличности 80% (1) и 50% (2), 3 — линейная аноморфоза кривой 1

рим частный случай. Если процессы фотопревращения в каждой фазе протекают много быстрее, чем переход радикала из одной фазы в другую, то кинетика превращения (исключая начальный участок) будет описываться следующим уравнением

$$\begin{aligned} R_4 = R_{41} + R_{42} &= \frac{R}{\chi_1 + \chi_2} \left\{ 2 + [(\chi_1 + \chi_2)(1 - \chi_1) - 1] \times \right. \\ &\times e^{-k_0 \left(1 + \frac{\chi_1}{\chi_2} \right) t} - \left. e^{-k_0 \frac{\chi_2}{\chi_1} \left(1 + \frac{\chi_1}{\chi_2} \right) t} \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

сде

$$\chi_1 = \frac{k_{21}}{Ik_{11} + k_{21}}, \quad \chi_2 = \frac{k_{22}}{Ik_{12} + k_{22}},$$

$k_0 = k_1^1 = k_1^2$ — скорость перехода радикала из одной фазы в другую. В зависимости от соотношения между константами скорости обратной реакции в аморфной и кристаллической фазах могут наблюдаться следующие предельные случаи

$$\chi_2 \ll \chi_1 \quad R_4 = R / \chi_1 \{2 - e^{-k_0 t}\} \quad (5)$$

$$\chi_2 = \chi_1 \quad R_4 = \text{const}$$

$$\chi_2 \gg \chi_1 \quad R_4 = R / \chi_2 \{2 + (\chi_2 - 1) e^{-k_0 t}\}, \quad (6)$$

т. е. увеличение или уменьшение доли аллильных радикалов в спектре ЭПР при длительном облучении УФ-светом. На рис. 4 приведены теоретические кривые превращения аллильных радикалов для рассматриваемых случаев.

В аморфной фазе полимера длина пробега фононов должна быть меньше, чем в кристаллической фазе. В таком случае $\chi_2 \ll \chi_1$ и кинетика превращения радикалов при больших t будет следовать уравнению (5), а вся кривая превращения будет иметь вид, аналогичный кривой 2 на рис. 4. Действительно, приведенные на рис. 5 экспериментальные кривые фотопревращения для ПП разной степени кристалличности свидетельствуют в пользу такого рассмотрения.

Выводы

1. Кинетика темнового превращения алкильных радикалов, полученных из аллильных под действием УФ-света, в аллильные в интервале температур 77—300° К имеет «ступенчатый» характер.

2. Различие в кинетике превращения алкильных радикалов в аллильные в темновых условиях и в присутствии света (по уравнению первого порядка), по-видимому, связано с возникновением сверхравновесного возбуждения кристаллической решетки полимера при взаимном превращении радикалов.

3. Рассмотренная теоретически кинетика фотопревращения радикалов в полимере, состоящем из аморфной и кристаллической фазы, подтверждена экспериментально.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 152, 665, 1963.
2. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., 5, 946, 1963.
3. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 3, 74, 1969.
4. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 6, 48, 1965.
5. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 70.
6. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245, 1967.
7. Н. М. Эммануэль, Д. К. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1969, стр. 51.
8. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 3, 81, 1969.
9. D. Bodily, M. Dole, J. Chem. Phys., 45, 1433, 1966.
10. А. И. Михайлов, И. С. Гапонова, Я. С. Лебедев, Докл. АН СССР, 164, 140, 1965.

KINETIC DEPENDENCES OF SPONTANEOUS TRANSFORMATIONS OF ALKYL RADICALS IN POLYPROPYLENE

E. R. Klinshpon, V. K. Milinchuk, S. Ya. Pshezhetskii

Summary

Kinetic dependences of transformation of alkyl into allyl radicals in dark (stepwise dependence) and on the light (first order equation) have been compared. On the basis of the results idea about superequilibrium lattice excitation at transformation of the radicals has been proposed.