

УДК 541.124 : 517.341

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
 γ -ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

***Э. Р. Клинишонт, В. К. Милинчук, С. М. Дмитриев,
А. И. Куриленко***

Известно, что привитая сополимеризация виниловых мономеров инициируется свободными радикалами, стабилизованными в полимерах. Методом ЭПР установлено, что в процессе прививки в полимере уменьшается общая концентрация радикалов [1—3]. В ряде работ [4, 5] были зарегистрированы концевые радикалы растущей полимерной цепи. Остается, однако, практически не изученным вопрос о влиянии природы и структуры радикалов на стадию инициирования прививки. Установление связи между строением инициирующего радикала и скоростью прививки является одной из основных проблем модификации полимерных материалов путем прививки.

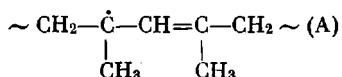
В данной работе изучены реакции свободных радикалов различной природы с метилметакрилатом (ММА). В качестве полимера был взят полипропилен (ПП), в котором в зависимости от условий облучения ионизирующими излучениями стабилизируются радикалы различной природы и структуры — алкильные, аллильные, полиеновые и перекисные [6]. Выбор MMA в качестве мономера обусловлен тем, что спектр ЭПР радикала растущей цепи полиметилметакрилата хорошо известен [7, 8] и существенно отличается от спектров радикалов ПП.

Методика эксперимента

Привитую сополимеризацию изучали на порошке ПП, полученном перекристаллизацией промышленного полимера из раствора в кипящем ксиоле с размером частиц не более 10 мк. Для прививки использовали MMA марки х.ч. с добавкой в качестве ингибитора гидрохинона. Для получения аллильных и полиеновых радикалов образцы ПП облучали в вакууме γ -лучами Co^{60} при 300° К дозами 15, 100 и 240 Мрад. Перекисные радикалы получали окислением аллильных радикалов. Прививку вели из газовой фазы на предварительно облученные образцы полимера при комнатной температуре. В остальном методика эксперимента описана в [5]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301.

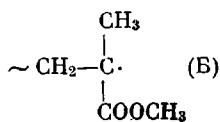
Результаты и их обсуждение

Реакция с аллильными радикалами. Спектр ЭПР аллильных радикалов ПП

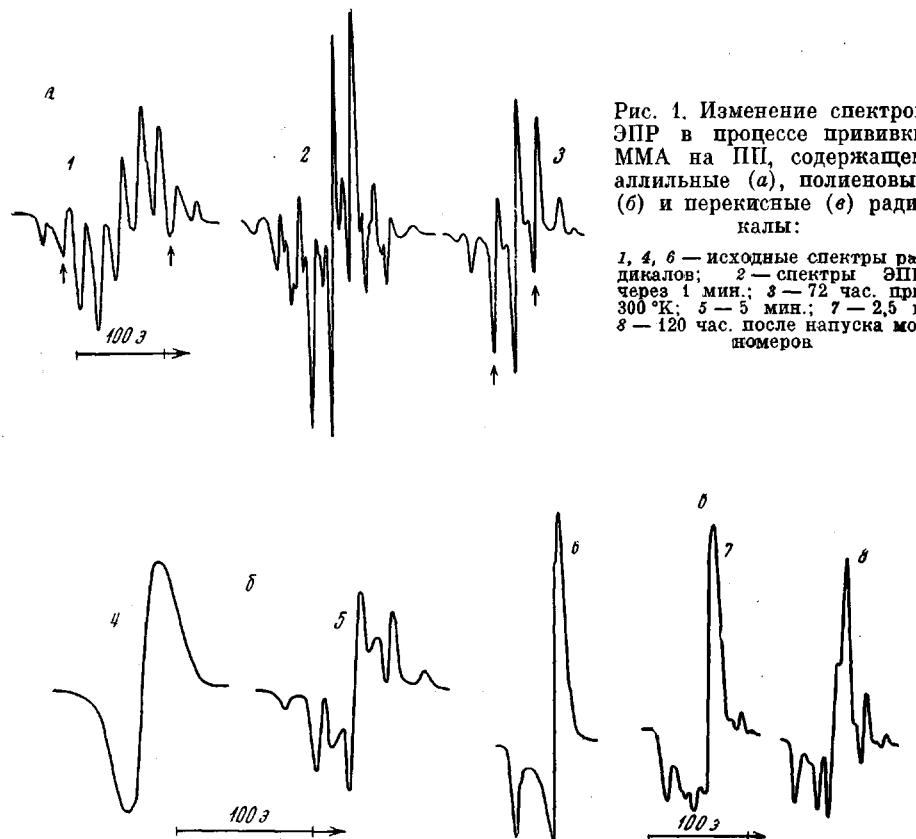


при 77° К состоит из девяти линий сверхтонкой структуры (СТС) (рис. 1, а, спектр 1). Сразу после напуска паров MMA в спектре ЭПР при 300° К появляются новые линии (рис. 1, а, спектр 2), интенсивность которых

увеличивается со временем. Спустя ~ 24 часа спектр состоит практически из девяти линий СТС (рис. 1, а, спектр 3), который обычно относят к радикалам [7, 8]

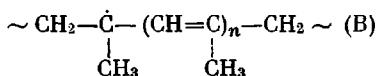


На рис. 2, а приведены кинетические кривые изменения общей концентрации радикалов (кривая 1), радикалов А (кривые 2, 2') и радикалов Б (кривые 3, 3'). Количество аллильных радикалов определяли по интенсивности 2 и 8 компонент СТС (на рис. 1, а отмечены стрелками), а радикалов Б — по 3 и 7 компонентам девятилинейного спектра с последующим пересчетом на абсолютные концентрации радикалов. Как видно на рис. 2,



общая концентрация радикалов и концентрация радикалов А monotонно уменьшается, в то время как концентрация радикалов Б сначала растет, проходит через максимум, а затем постепенно падает.

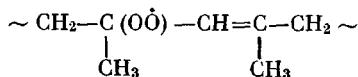
Реакция с полиеновыми радикалами. Спектр ЭПР полиеновых радикалов ПП



представляет собой синглет, ширина которого уменьшается с дозой облучения. На рис. 1, б показан спектр ЭПР ПП, γ -облученного дозой 100 Mrad. После напуска паров мономера при 300°К в спектре появляются линии СТС радикала Б (рис. 1, б, спектр 5). За кинетикой изменения общей концентрации радикалов Б можно проследить на рис. 2, б.

В отличие от реакции MMA с аллильными радикалами, MMA не реагируют со всеми полиеновыми радикалами, что было установлено при длительном выдерживании (~ 4 суток) порошка ПП в парах мономера. В ПП, γ -облученном дозой 240 Мрад, полиеновые радикалы вообще не взаимодействуют с MMA.

Реакция с перекисными радикалами. Спектр ЭПР перекисных радикалов



имеет характерную асимметричную форму (рис. 1, в, спектр 6). Изменения спектра ЭПР при напуске паров MMA наблюдали через ~ 2 часа (рис. 1, в,

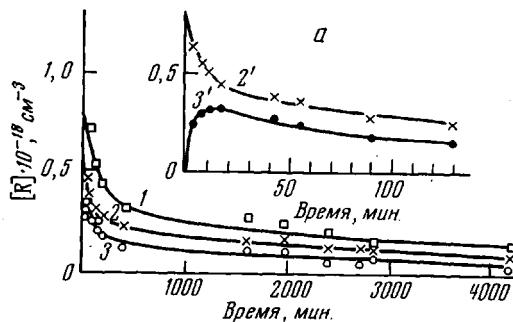
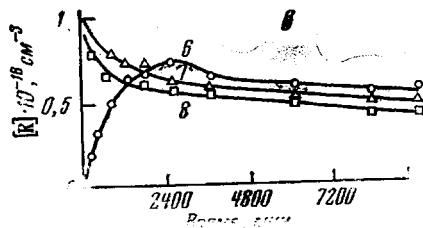
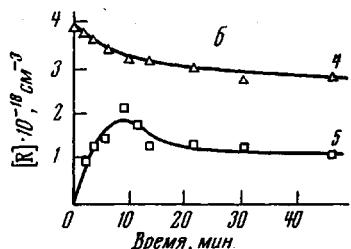


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации радикалов в ПП, содержащем аллильные (а), полиеновые (б) и перекисные (в) радикалы в парах MMA:

1, 4, 7 — общая концентрация радикалов; 2, 2' — концентрация аллильных и 8 — перекисных радикалов; 3, 3', 5, 6 — концентрация радикалов растущей цепи. Кривая 6 — 10-кратное увеличение



спектр 7). Через 24 часа в спектре отчетливо видны линии радикала растущей цепи Б (рис. 1, в, спектр 8). Кинетика изменения концентрации радикалов в процессе прививки показана на рис. 2, в.

Взаимодействие мономера с радикалами полимера



описывается уравнением

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_i[R][M], \quad (2)$$

т. е. количество инициирующих радикалов уменьшается во времени по уравнению первого порядка

$$[R] = [R_0] \exp(-k_i[M]t), \quad (3)$$

где $[R_0]$ — начальная концентрация радикалов, k_i — константа скорости инициирования, $[M]$ — концентрация мономера. Как видно из рис. 3, экспериментальные кинетические кривые исчезновения инициирующих радикалов спрямляются в координатах $\ln R - t$. Из наклона этих прямых можно определить произведение $k_i[M]$ для аллильных (кривая 1), полиеновых (кривая 2) и перекисных радикалов (кривая 3). Для определения константы скорости реакции необходимо знать концентрацию мономера $[M]$. Однако в данной работе не измеряли концентрации мономеров.

В процессе прививки концентрация мономера составляет величину 0,1 — 1 моль/л. При концентрации мономера ~1 моль/л при 300° К величина скоростей реакций аллильных, полиеновых и перекисных радикалов составляет $2,2 \cdot 10^{-3}$, $3,5 \cdot 10^{-4}$ и $6,6 \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек соответственно. Величина констант скоростей реакций оценена с точностью до порядка. Обычно реакции присоединения радикалов к двойной связи винилового мономера в жидкой фазе характеризуются константами скорости порядка 10^5 — 10^6 л/моль·сек [9]. Столь значительное снижение констант скорости в твердой фазе по сравнению с жидкостью (9—10 порядков) обусловлено протеканием реакции макрорадикалов в твердой фазе. Согласно работам Уэйта [10] и Лебедева [11], при отсутствии диффузии в твердых телах кинетика бимолекулярной реакции по отдельной компоненте описывается уравнением

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_{\text{эфф}}[A][B], \quad (4)$$

где $k_{\text{эфф}} = \frac{k_t k_u}{k_t + k_u} V^*$, k_t — константа скорости

перемещения частиц, V^* — объем реакционной «клетки». При $k_t \gg k_u$ лимитирующая стадия реакции кинетическая, а при $k_t \ll k_u$ — диффузионная. Как следует из наших опытов, $k_{\text{эфф}}$ зависит от типа радикала. Поскольку в нашем случае константа k_t определяет перемещение мономера и одинакова для всех образцов, то $k_{\text{эфф}}$ зависит от k_u . Поэтому можно считать, что по крайней мере начальный участок кинетических кривых определяет константу скорости реакции в клетке. В этом случае $k_{\text{эфф}} = k_u \cdot v^*$, а $V^* = \frac{3}{4} \pi \lambda^3$, где λ — параметр кинетической клетки порядка размера элементарной ячейки ПП ~ 10 Å. Тогда для аллильных радикалов константа реакции в клетке $k_u \cong 10^5$ сек⁻¹. Полагая, что энергия активации реакции присоединения аллильного радикала к двойной связи составляет ~ 10 ккал/моль [12], определим предэкспоненциальный множитель $k_u^0 = 2 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. Эта величина вполне разумна для мономолекулярных реакций. Если принять, что частота соударений в клетке равна частоте колебаний $\sim 10^{12} — 10^{13}$ сек⁻¹, то стерический фактор реакции оказывается равным $f \sim 10^{-7} — 10^{-8}$.

Наблюдающееся существенное различие в величинах констант скорости исчезновения инициирующих радикалов характеризует реакционную способность радикалов различной структуры взаимодействовать с ММА и, следовательно, инициировать процесс прививки. Различие в реакционной способности радикалов с сопряженными двойными связями, по-видимому, обусловлено разницей в энергиях сопряжения неспаренного электрона с полиеновыми цепочками или, другими словами, со степенью делокализации неспаренного электрона. Вероятно, из набора полиеновых радикалов с различной степенью сопряжения n в реакцию вступают главным образом диенильные и триенильные радикалы. Этим объясняется тот факт, что не все полиеновые радикалы в ПП, γ -облученном дозой 100 Мрад, исчезают при напуске мономера. С увеличением дозы γ -облучения доля этих радикалов уменьшается, и в ПП наблюдают радикалы с большим n . Поэтому в ПП, γ -облученной дозой ~ 240 Мрад, полиеновые радикалы не реагируют с ММА и потому не исчезают.

Наиболее низкой реакционной способностью по отношению к реакции присоединения к двойной связи обладают перекисные радикалы. Реакция присоединения перекисного радикала к двойной связи энергетически вы-

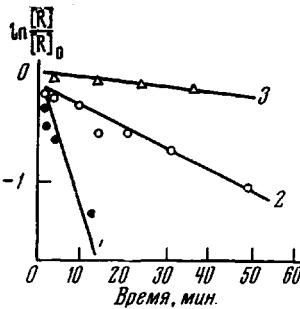


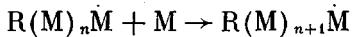
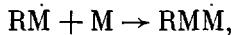
Рис. 3. Линейные анаморфозы исчезновения аллильных (1), полиеновых (2) и перекисных (3) радикалов при 300° К

годна (тепловой эффект реакции ~ 15 ккал/моль, если не учитывать энергию сопряжения неспаренного электрона с двойной связью аллильного радикала). С другой стороны, хорошо известно, что кислород является ингибитором реакции полимеризации винильных мономеров. В связи с этим можно думать, что перекисные радикалы вообще не вступают в реакцию присоединения к двойной связи виниловых мономеров MMA. Образование радикалов растущей цепи (Б), которое наблюдается после длительного контакта ПП с мономером, может быть объяснено другой реакцией. В работе [9] было показано, что перекисные радикалы в ПП, полученные окислением полиеновых радикалов, в вакууме при 313°K в течение 20 час. превращаются в аллильные и полиеновые радикалы. Предполагается, что генерация этих радикалов происходит в результате реакции отрыва атома водорода

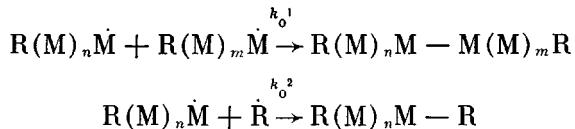


Время, в течение которого образуются радикалы роста (Б), сопоставимо с временем появления радикалов $\dot{\text{R}}_i$ по реакции (5). Согласно [13], константа скорости реакции (5) при 380°K $\sim 7 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек. Однако эта величина получена без учета возможного изменения энергии активации реакции при понижении температуры от 380 до 300°K . Поэтому можно предположить, что вычисленная нами константа скорости для перекисных радикалов $6,6 \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек также характеризует реакцию (5), если энергия активации составляет 15 ккал/моль. Следовательно, лимитирующей стадией процесса прививки MMA с участием перекисных радикалов ПП является реакция отрыва атома водорода перекисными радикалами (5).

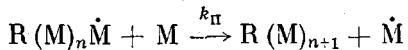
За стадией взаимодействия инициирующего радикала с молекулой мономера следует рост полимерной цепи



Одновременно протекают процессы, приводящие к обрыву



или передаче цепи



(k_o — константа скорости обрыва, k_π — константа скорости передачи цепи).

Известно, что константа скорости передачи цепи в $10^2 - 10^3$ раз меньше константы роста. Обрыв цепи приводит к уменьшению как общей концентрации радикалов, так и радикалов растущей цепи. Изменение концентрации последних радикалов описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$d(\dot{\text{R}})/dt = -k_u[\dot{\text{R}}][\text{M}] - k_o^2[\dot{\text{R}}][\dot{\text{M}}], \quad (6)$$

$$d[\dot{\text{M}}]/dt = k_u[\dot{\text{R}}][\text{M}] - k_o^1[\dot{\text{M}}][\dot{\text{M}}] - k_o^2[\dot{\text{R}}][\dot{\text{M}}]$$

Решение этой системы уравнений в квадратурах невозможно. Однако константу обрыва цепи можно оценить из кинетической кривой, описы-

вающей концентрацию радикалов растущей цепи. В точке максимума этой кривой $d[\dot{M}] / dt \neq 0$. Полагая в уравнении (6) $d[\dot{M}] / dt = 0$, получим

$$k_{\text{и}}[\dot{R}][M] - k_{\text{o}}^1[\dot{M}][M] - k_{\text{o}}^2[\dot{R}][\dot{M}] = 0.$$

Если предположить, что константы k_{o}^1 и k_{o}^2 равны, то получим

$$k_{\text{o}}^{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{и}}[M][\dot{R}]}{[\dot{M}]([\dot{R}]+[\dot{M}])} \approx 1,5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

В жидкой фазе для MMA $k_0^{\text{эфф}} = 2 \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ [12]. Такое существенное уменьшение константы скорости обрыва, по-видимому, связано со спецификой гетерогенной системы твердый полимер — газ. В такой системе возможность встречи радикалов за счет макродиффузии ничтожна. Рекомбинация радикалов, по-видимому, происходит в результате роста цепи, т. е. определяется скоростью роста привитой полимерной цепи. Эффективный коэффициент диффузии свободной валентности в результате реакции радикала с молекулой мономера [11] $D = \frac{1}{6} \lambda^2 k_m$, где k_m — константа скорости реакции радикалов с мономером в клетке. Если предэкспоненциальные множители констант скоростей реакций в клетке для инициирующих радикалов и радикалов роста одинаковы, то при энергии активации реакции присоединения радикала роста к двойной связи $\sim 4,7 \text{ ккал/моль}$ [12] получаем $k_m \approx 70$. Тогда $k_0^{\text{эфф}} = 4/3\pi\lambda^3 k_m \cong 170 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. Эта величина характеризует элементарную стадию реакции радикала с MMA. Отношение этой величины к экспериментальной ($\sim 1,5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$) дает среднюю длину привитой цепи порядка ~ 100 ($\sim M = 10^4$).

Выводы

- Методом ЭПР исследованы реакции аллильных, полиеновых и перекисных радикалов полипропилена (ПП) с метилметакрилатом (ММА). Зарегистрирован спектр ЭПР радикалов растущей цепи.
- Определена относительная реакционность радикалов ПП по отношению к MMA: при 300° К она уменьшается в последовательности аллильные > полиеновые > перекисные.
- Рассмотрена кинетика радикальных реакций в процессе газофазной привитой пост-полимеризации.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Е. П. Данилов, Э. Р. Клинишпонт, В. Л. Карпов, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во АН СССР, 1961, стр. 143.
- А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Докл. АН СССР, 166, 901, 1966.
- А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A9, 2369, 1967.
- T. Sequichi, N. Tamura, Symposium on the Utilisation of large Radiation Sources and Accelerators in industrial Processing, Munich, 1969.
- Е. П. Данилов, Диссертация, 1970.
- В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 70.
- D. Ingram, M. C. Symons, M. G. Townsend, Trans. Faraday Soc., 54, 409, 1958.
- U. Fischer, J. Polymer Sci., 2, 529, 1964.

9. H. Fischer, K.-U. Hellwege, P. Neudörflé, J. Polymer Sci., A1, 2109, 1963.
 10. T. R. Wait, J. Chem. Phys., 28, 103, 1958; 32, 25, 1960.
 11. Я. С. Лебедев, Успехи химии, 37, 934, 1968.
 12. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
 13. J. C. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
-

ESR-STUDY OF THE FREE RADICALS REACTIONS OF γ -IRRADIATED POLYPROPYLENE WITH METHYL METHACRYLATE

*E. R. Klinshpont, V. K. Milinchuk, S. M. Dmitriev,
A. I. Kurilenko*

Summary

The reactions of allyl, polyene and peroxide radicals of polypropylene with methyl methacrylate have been studied by the ESR-method. At 300° K the relative reactivity of the radicals decreases in the sequence allyl > polyene > peroxide radicals. The kinetics of the radical reactions occurring during the gas-phase graft post-polymerization have been considered.
