

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРЕ

*А. Ф. Гук, З. Г. Коэлова, В. Ф. Цепалов*

Общепринято, что полимерные углеводороды, как и низкомолекулярные, окисляются по цепному радикальному механизму. Исследование элементарных реакций представляет большой интерес в связи с общей проблемой окислительной деструкции полимеров.

Цель данной работы — использование метода ЭПР для изучения элементарных реакций инициированного окисления полимера в растворе. Метод ЭПР дает возможность зафиксировать активный центр, ведущий цепь окисления (перекисный полимерный радикал) и проследить характер его поведения в процессе окисления. Объектом исследования был выбран полистирол (ПС), имеющий третичный углеродный атом в основной цепи. Процесс изучали в условиях инициированного окисления, что позволило работать в мягких условиях ( $100^\circ$ ) и исключить вторичные реакции, усложняющие процесс окисления.

### Методика эксперимента

Использовали блочный промышленный ПС молекулярного веса 300 000. Растворитель — бензол марки х.ч. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Очистка ПС и инициатора описана в работе [1]. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «Вариан Е-12». Окисление смесей ПС — бензол проводили в кварцевых ампулах, помещенных в резонатор спектрометра, в интервале температур  $50$ — $80^\circ$ . Концентрацию полимера варьировали от 1 до 20% по весу. Скорость инициирования рассчитывали по полученным ранее для этой системы константе скорости распада ДАК и эффективности инициирования [2]. Диапазон изменения скорости инициирования составлял  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  моль/л·сек. В качестве эталона сравнения использовали стабильный азотокислый радикал с шириной линии спектра ЭПР  $\Delta H = 20,5$  э и концентрацией  $N_{эт} = 6 \cdot 10^{15}$  спинов. Концентрацию перекисных радикалов рассчитывали по формуле

$$N = N_{эт}S / S_{эт},$$

где  $N$  — концентрация перекисных радикалов,  $S$  и  $S_{эт}$  — площади под кривыми поглощения перекисного радикала и эталона соответственно.

### Обсуждение результатов

Спектры ЭПР были зарегистрированы как в чистом растворителе, так и в растворах полимера. Спектры представляют собой почти симметричные синглеты, типичные для перекисных радикалов. В отсутствие полимера ширина линии спектра  $\Delta H = 11$  э,  $g$ -фактор равен 2,0186 (рис. 1, спектр 3). В растворе полимера  $\Delta H = 3$  э,  $g = 2,0173$ . Спектр 1, очевидно, принадлежит перекисному радикалу, образующемуся из инициатора, спектр 2 — из полимера. При концентрации полимера ниже 5% в системе присутствуют оба радикала, что отчетливо видно по изменению ширины линии спектра (рис. 2). Начиная с 5% и выше, ширина линии не меняется. Этот результат находится в согласии с данными работы [3], в которой было показано, что радикалы инициатора ДАК при низких концентрациях углеводородов присутствуют в реакции окисления наряду с перекисными радикалами углеводорода.

Оба радикала существуют пока в реакционной смеси имеется растворенный кислород. После исчерпания кислорода спектр ЭПР практически исчезает и возникает вновь при насыщении системы кислородом. Спектры 4—7 рис. 1 иллюстрируют этот факт на примере полимерного перекисного радикала.

Для определения величины константы скорости роста цепи кроме стационарной концентрации активных центров необходимо знать скорость окисления. Скорость этой реакции оценивали по времени, в течение которого расходовался растворенный в реакционной смеси кислород. Как видно из рис. 1 (спектры 4–7), время, в течение которого наблюдается

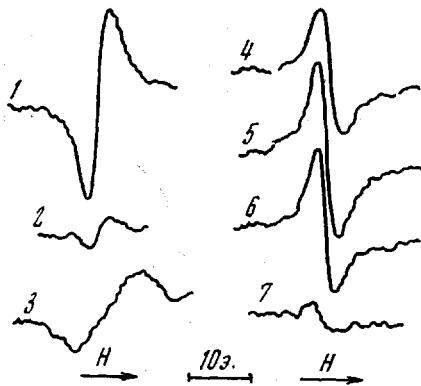


Рис. 1

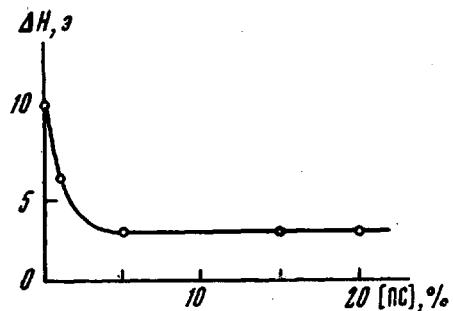


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР перекисных радикалов в системе ПС — бензол в присутствии ДАК (1, 2); в отсутствие полимера (3); спектры ЭПР перекисного радикала ПС, записанные в ходе инициированного окисления через 25 (4), 35 (5), 45 (6) и 55 сек. (соответствует моменту исчерпания кислорода в растворе) (7) от начала реакции при 75 (1, 2; 4–7) и 78° (3). Скорость гибели  $w_1 \cdot 10^{-5} = 1,5$  (1, 4–7), 0,075 (2), 3,1 моль/л·сек (3); ПС = 20%

Рис. 2. Зависимость ширины линии наблюдаемых ЭПР спектров от концентрации ПС в растворе

спектр, равно ~60 сек. Концентрацию растворенного кислорода в бензоле на воздухе легко оценить, используя величину растворимости кислорода в бензоле, равную 0,22 мл/мл. Оценка дает  $[O_2] \approx 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Таким образом величина скорости реакции

$$W = k_3[RH][RO_2^{\cdot}] \approx \frac{2 \cdot 10^{-3}}{60} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л · сек},$$

где  $k_3$  — константа скорости роста цепи,  $[RH]$  — концентрация полимера, моль/л (в расчете на звено). Отсюда, используя стационарную концентрацию радикалов для этого опыта, равную  $1,5 \cdot 10^{-7}$  моль/л, и концентрацию  $[RH] = 2$  моль/л, находим  $k_3 \approx 10^2$  л/моль·сек.

В отсутствие полимера естественно допустить, что перекисные радикалы инициатора гибнут в результате рекомбинации

$$W_1 = k_4[RO_2^{\cdot}]^2$$

При 78° и скорости инициирования  $3,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек получено следующее значение концентрации  $[RO_2^{\cdot}] = 7,5 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Отсюда для константы скорости рекомбинации имеем:  $k_4 = 5,6 \cdot 10^9$  л/моль·сек.

Для установления порядка реакции гибели перекисных радикалов ПС были проведены опыты при 75° со скоростями инициирования, различающимися в 20 раз (рис. 1, спектры 1, 2). Из рисунка видно, что амплитуда спектров, а следовательно, и концентрация радикалов изменилась в ~6 раз. При квадратичном обрыве концентрация радикалов в этом случае должна была бы измениться в 4,5 раза. Учитывая малую величину амплитуды спектра 2, можно считать в первом приближении, что обрыв цепи при окислении ПС в растворе квадратичный. В этом предположении были рассчитаны константы скорости рекомбинации перекисных радикалов

$k_6$ . На рис. 3 представлена аррениусовская зависимость константы скорости  $k_6$ , из которой получена величина энергии активации  $E_6 = 9 \pm 2$  ккал/моль. В общем виде константа скорости гибели перекисных радикалов ПС

$$k_6 = 10^{14.5 \pm 1.2} \exp\left(-\frac{9000 \pm 2000}{RT}\right) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

Полученные константы скорости роста и обрыва цепи по величине намного превосходят известные константы скорости для третичных перекисных радикалов. Для низкомолекулярного аналога ПС кумола константы скорости роста и обрыва цепи соответственно на 2–3 порядка меньше, чем для ПС [4].

Следует отметить, что столь высокая наблюдаемая константа скорости рекомбинации не может быть обеспечена диффузией макрорадикалов. Используя известные диффузионные формулы [5],

$$D = kT / 6\pi d\eta, \quad k_m = 6D / d^2, \quad k_{\phi} = 2V^*k_m,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $d$  – диаметр молекулы,  $k_m$  – частота перехода молекулы из одной клетки растворителя в другую,  $k_{\phi}$  – число соударений между частицами,  $V^*$  – объем клетки, нетрудно показать, что константа скорости рекомбинации на два порядка выше диффузионной ( $k_{\phi}$ ). Действительно, полагая, что объем клетки равен объему молекулы, из этих формул находим выражение для оценки  $k_{\phi} = 10^7 (1/\eta)$ , где  $\eta$  – вязкость раствора, пазы. 20%-ный раствор использовавшегося ПС в кумоле имеет вязкость 5,7 пазы. Предполагая, что в 20%-ном растворе ПС в бензole вязкость не сильно отличается от этой величины, находим  $k_{\phi} \approx 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ .

Данная оценка получена для случая, когда макромолекулы находятся в виде отдельных частиц в растворе.

Если при 20% ПС в растворе макромолекулы переплетены, то диффузия их будет более затрудненной. Здесь речь идет о диффузии макромолекул в целом, так как расстояние, которое должны пройти два перекисных радикала, чтобы рекомбинировать, составляет несколько десятков эффективных диаметров макромолекул\*.

Таким образом, полученная константа скорости обрыва цепи окисления ПС по величине значительно превосходит известные константы скорости обрыва цепи реакции окисления низкомолекулярных углеводородов и диффузионные константы для макромолекул.

Одно из возможных объяснений столь высоких наблюдаемых констант скорости реакций состоит в том, что в реакциях роста и обрыва цепи принимают участие низкомолекулярные нетретичные радикалы, образующиеся из макрорадикалов. Одним из доводов в пользу этого предположения является весьма узкая ширина линии спектра ЭПР перекисного радикала. Однако это объяснение может встретить возражение, во-первых, потому, что константа скорости рекомбинации одного из возможных низкомолекулярных радикалов в этой системе – перекисных радикалов стирола приблизительно на порядок меньше наблюдаемой [6], во-вторых, в настоящее время известны лишь единичные случаи столь высоких констант скорости реакций для перекисных радикалов низкомолекулярных

\* Это нетрудно показать, поскольку известна концентрация радикалов ( $\sim 10^{-8} \text{ моль/л}$ ).

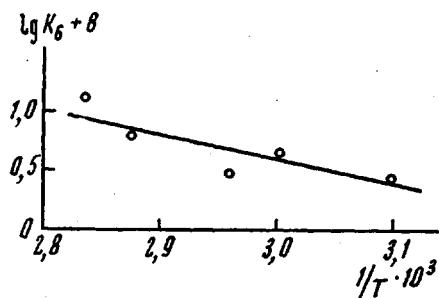
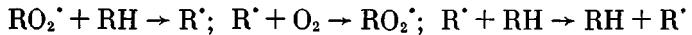


Рис. 3. Аррениусовская зависимость константы скорости гибели перекисных радикалов ПС

соединений [7]. Кроме того, макрорадикалы, принимающие участие в процессе окисления, вероятней всего, являются срединными, и распад их с выделением низкомолекулярного радикала в таком случае требует разрыва двух связей. Однако распад макрорадикалов с разрывом двух связей с весьма высокой скоростью, по-видимому, маловероятен.

Другим объяснением полученных результатов может быть осуществление реакции роста и обрыва цепи в процессе окисления ПС в результате эстафетного перемещения валентности. В таком случае и в твердом полимере константа скорости гибели перекисных радикалов может быть высока. Это подтверждается опытами по инициированному окислению специально приготовленных пористых образцов ПС, в которых обнаружить перекисные радикалы полимера не удалось. В этих опытах максимальный реакционный объем был в ~10 раз меньше, чем в растворе. Кроме того, эффективность инициирования ДАК в твердом ПС по крайней мере на порядок меньше, чем в растворе [2]. При условии, что константы рекомбинации перекисных радикалов в твердой и жидкой фазах одинаковы, это должно привести к уменьшению стационарной концентрации перекисных радикалов более, чем на порядок. Такие концентрации лежат за пределами чувствительности спектрометра.

Возможность эстафетного механизма перемещения валентности при окислении полимеров в твердой фазе и в разбавленном растворе обсуждалась ранее в ряде работ [8–11]. В работе [12] такой механизм предполагается для рекомбинации перекисных радикалов ПС в твердой фазе. Очевидно, эстафета осуществляется в результате чередования реакций



Неясным, однако, остается вопрос о том, каким образом эти три реакции могут обеспечить очень высокую наблюданную скорость гибели активных центров.

Таким образом, ни одно из рассмотренных предположений о механизме гибели перекисных радикалов не может полностью объяснить наблюдаемые результаты.

Авторы искренне признательны Я. С. Лебедеву за участие в обсуждении результатов работы.

## Выводы

1. Измерены стационарные концентрации перекисных радикалов в процессе инициированного окисления полистирола (ПС) и перекисных радикалов инициатора. Рассчитаны константы скорости рекомбинации радикалов ПС при 78°

$$k_6 = 10^{14.5 \pm 1.2} \exp\left(-\frac{900 \pm 2000}{RT}\right) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

и радикалов инициатора  $k_4 = 5.6 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ .

2. По известной стационарной концентрации перекисных радикалов ПС и скорости поглощения растворенного кислорода оценена константа скорости продолжения цепи  $k_3 = 10 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  (75°).

3. Полученные константы скорости реакции роста и обрыва цепи по величине намного превосходят известные константы скорости низкомолекулярных углеводородов с третичной связью C—H и диффузионные константы для макромолекул.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Гук, С. П. Ермилов, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 13, 86, 1972.
2. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 12, 910, 1971.
3. А. А. Вичутинский, Ж. физ. химии, 6, 1668, 1964.
4. И. С. Гапонова, Т. В. Федотова, В. Ф. Цепалов, В. Ф. Шувалов, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 12, 1137, 1971.
5. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245, 1966.
6. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 43, 2729; 2737, 1965.
7. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 39, 62, 1970.
8. J. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
9. L. Dulog, E. Radmann, W. Kegn, Makromolek. Chem., 60, 1, 1963.
10. P. M. Norling, T. C. P. Lee, A. V. Tobolsky, Rubber. Chem. and Technol., 38, 1198, 1965.
11. H. Fischer, K. H. Hellwege, R. Neudorff, J. Polymer Sci., A1, 2109, 1963.
12. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, Ф. Сеч, П. Смейтак, Физика твердого тела, 5, 675, 1963.

УДК 541.64:539.2

## ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ В СТРУКТУРЕ И ЭЛЕКРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ КРОСС-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*И. Л. Котляревский, В. Г. Костровский,  
М. Ф. Башкиров, И. Е. Соколов, С. И. Шергина,  
А. С. Занина*

Для изучения структурных изменений, происходящих в полимерах с системой сопряженных связей при их кросс-полимеризации\* в пределах температур 200–600°, были выбраны три олигомера: поли-(параизтинилбензол) (I), поли-(2,2-бис-(4'-этинилфенил)пропан) (II) и поли-(1,2-бис-(4'-метокси-3'-этинилфенил)этан) (III).

Строение этих соединений различно: образец I представляет собой олигомер, в котором сопряжение сохранено по всей цепи связей, в образце II сопряжение прервано введением разветвленного алифатического мостика между фенильными ядрами. В олигомере III между фенильными ядрами имеется этиленовый мостик и в *пара*-положении имеются метоксильные группы, которые обеспечивают его растворимость в органических растворителях. Кроме того, ранее было показано [1], что соединения типа дифенилэтана способны при 500–600° циклизоваться с образованием конденсированных структур.

Олигомеры I–III были получены окислительной поликонденсацией соответствующих бисацетиленовых соединений по ранее описанной методике [2]. Степень поликонденсации для исследуемых образцов следующая: I – 3,4 [3], II – 6,7, III – 6,7. Для изучения структуры олигомеров использовали данные ИК-спектроскопии. Образцы I–III прогревали от 200 до 600° в атмосфере гелия при 10 мм рт. ст. Образец выдерживали при каждой температуре в течение 30 мин. Через каждые 50° снимали ИК-спектр прогретого образца. Параллельно же в этих условиях прогревали образец для измерения электропроводности, измерение проводили при 20°.

Электропроводность всех образцов во всех случаях подчинялась закону Ома. Зависимость удельной электропроводности от температуры в диапазоне 20–200° достаточно строго подчинялась закону Аррениуса  $\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}$ . Значения энергий активации  $E$ , логарифмов предэкспоненциальных множителей  $\lg \sigma_0$  и удельных проводимостей при комнатной температуре  $\sigma_{20}$  для олигомеров I–III представлены в таблице.

Для случаев  $\sigma_{20} < 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  приведены значения  $\sigma_{20}$ , полученные экстраполяцией в предположении о сохранении закона Аррениуса.

\* Под термином кросс-полимеризация подразумевается процесс поперечного спшивания макромолекул полимеров, происходящий за счет разрыва тройной связи при их нагревании от 200° и выше.