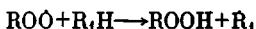


ФОТОИНИЦИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Э. Р. Клинишонт, В. К. Миличук

Ранее [1] нами было установлено, что в полипропилене (ПП) наименьшей реакционной способностью по отношению к реакции присоединения к метилметакрилату (ММА) обладают перекисные радикалы — при 300°К константа скорости реакции перекисных радикалов в ~30 раз меньше константы скорости реакции аллильных радикалов и составляет $7 \cdot 10^{-5}$ л/моль⁻¹·сек⁻¹. Было высказано предположение, что перекисные радикалы не присоединяются непосредственно к двойной связи мономера, а реакция полимеризации инициируется радикалами R₁, образующимися в результате протекания реакции замещения



Известно, что перекисные радикалы в ПП под действием УФ-света ($\lambda < 300$ нм) превращаются в алкильные радикалы [2], причем общая концентрация радикалов при 77°К возрастает в два — три раза [3]. Поэтому можно ожидать, что скорость реакции присоединения радикалов к двойной связи в ПП, содержащем перекисные радикалы, сильно возрастет при облучении УФ-светом. В настоящей работе методом ЭПР исследована кинетика реакций, протекающих при комнатной температуре при действии УФ-света на перекисные радикалы ПП, находящегося в парах MMA.

Методика эксперимента

Опыты проводили на порошке изотактического ПП, полученном перекристаллизацией промышленного полимера из раствора в кипящем ксиоле. MMA — марки х.ч. Перекисные радикалы получали путем окисления ПП, γ-облученного до дозы 25 Мрад при 300°К. Гидроперекиси в ПП получали путем облучения УФ-светом на воздухе при 350°К, а также в электрическом разряде, создаваемом прибором типа «Тесла». Количество гидроперекисных групп определяли по известной методике [4]. Источником УФ-света служила ртутная лампа ДРШ-250. Спектры ЭПР регистрировали на модернизированном радиоспектрометре типа РЭ-1301.

Результаты и их обсуждение

После напуска паров MMA в ампулу спектр ЭПР перекисных радикалов ПП при 300°К не изменяется в течение 100 мин. (рис. 1, а). Спустя ~30 сек. после начала облучения УФ-светом появляется новый спектр ЭПР, интенсивность которого возрастает с увеличением времени освещения (рис. 1, б, в). Этот спектр состоит из девяти линий СТС с константами $a_{\beta}^{\text{CH}_3} = 22$ э, $a_{\beta}^{\text{H}_1} = 14$ э, $a_{\beta}^{\text{H}_2} = 11$ э и принадлежит концевым радикалам ПММА [5] ~CH₂—C(CH₃)COOCH₃. Контрольными опытами было установлено, что в исходном ПП спектр ЭПР ПММА появляется только после пяти — шести час. облучения УФ-светом.

Как видно из рис. 2, по мере облучения светом уменьшается концентрация перекисных радикалов и возрастает концентрация радикалов ПММА. Общая концентрация радикалов также возрастает, причем ее максимальное значение в два — три раза превышает начальную концентрацию перекисных радикалов.

Кинетическая кривая исчезновения перекисных радикалов удовлетворительно описывается уравнением первого порядка с эффективной константой скорости $k_{\text{eff}} \approx 10^{-3}$ сек⁻¹ при интенсивности падающего света в области $\lambda < 300$ нм $I = 10^{15}$ квант·см⁻²сек*. Следует отметить, что k_{eff} практически одинакова при облучении ПП светом как в парах MMA, так и в среде инертного газа.

* Из-за большой рассеивающей способности порошка интенсивность света по объему образца сильно отличается. Поэтому кинетические кривые и значения константы скорости гибели перекисных радикалов являются усредненными.

Рассмотрим вероятные реакции, которые могут протекать в такой гетерогенной системе при облучении УФ-светом. Первоначально при поглощении УФ-света перекисный радикал переходит в электронно-возбужденное состояние $\text{ROO} \xrightarrow{h\nu} \text{ROO}^*$. Такой возбужденный радикал может легко вступать во взаимодействие с соседними связями полимера



или с молекулой мономера



Реакция (1) более вероятна, поскольку в полимере перекисный радикал имеет в своем соседстве большее количество связей C—H, чем молекула мономера. Это подтверждается также независимостью эффективной константы гибели перекисных радикалов от присутствия паров MMA.

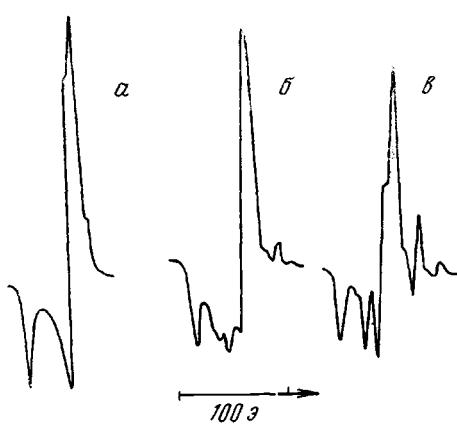


Рис. 1. Спектры ЭПР перекисных радикалов в ПП после напуска паров MMA через 100 (a) и после облучения УФ-светом в течение 3 (b) и 30 мин. (c); запись при 300° К

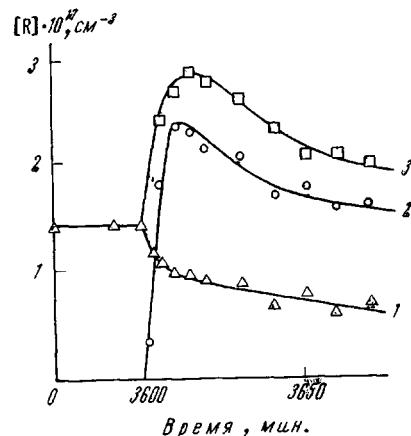


Рис. 2. Кинетика изменения концентрации радикалов в ПП при облучении УФ-светом в парах MMA: 1 — перекисные радикалы; 2 — радикалы ПММА; 3 — общая концентрация радикалов

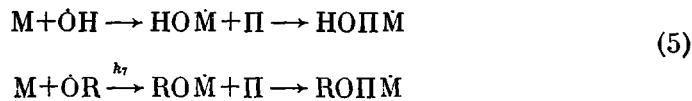
Экспериментально наблюдаемое возрастание общей концентрации радикалов свидетельствует о том, что под действием УФ-света увеличивается количество радикалов, способных инициировать реакцию привитой полимеризации. Гидроперекисные группы ROOH, образующиеся по реакции (1), под действием УФ-света диссоциируют



с образованием двух активных радикалов — алcoxильного и гидроксильного. Эти радикалы могут взаимодействовать с полимером, образуя макрорадикалы



или с мономером, инициируя гомо- и привитую полимеризацию



(P — полимер).

Макрорадикалы, образующиеся по реакциям (4), также инициируют привитую полимеризацию



Чтобы сопоставить вероятность протекания реакций (4) и (5), необходимо знать константы соответствующих реакций $k_4 - k_7$. Нам не известны эти константы для твердой фазы. Однако можно предположить, что реакции (4) более вероятны при малых концентрациях мономера.

Итак, в результате фотодиссоциации гидроперекиси появляются два дополнительных радикала, что должно привести к трехкратному увеличению общей концентрации радикалов, как это было обнаружено при фотолизе перекисных радикалов в ПП при 77°К [3]. Однако при 300°К часть радикалов рекомбинирует, что приводит к снижению общей концентрации радикалов по сравнению с теоретически возможной. Этим же обусловлено наличие максимумов на кинетических кривых накопления радикалов ПММА и общей концентрации радикалов (рис. 2, кривые 2 и 3).

Об участии радикалов, образующихся при фотодиссоциации гидроперекисей, в инициировании привитой полимеризации ММА свидетельствуют независимые эксперименты. В ПП, содержащем $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л гидроперекисей, через 5–10 мин. после начала облучения УФ-светом в парах ММА зарегистрирован спектр ЭПР радикала ПММА, концентрация которого возрастает по мере облучения. Начальный участок кинетической кривой накопления радикалов хорошо описывается уравнением первого порядка.

Эффективная константа скорости инициирования привитой полимеризации перекисными радикалами УФ-светом определяется совокупностью констант скоростей реакций (1), (3)–(6). Однако, по-видимому, процесс прививки лимитируется стадиями образования и распада гидроперекисей (1) и (3). Это обусловлено сравнительно малой концентрацией перекисных радикалов ($\sim 10^{-4}$ моль/л) и, по-видимому, небольшими коэффициентами экстинкции перекисных радикалов и гидроперекисных групп, так как их оптическое поглощение в ПП и политетрафторэтилене мы не смогли зарегистрировать. Перекисные радикалы в стеклообразных углеводородах (2,3,5-триметилгексан, изопентан, *n*-гептен-1 и др.) поглощают в УФ-области спектра с максимумом ~ 260 нм и коэффициентами экстинкции ($2-3,4 \cdot 10^3$ л/моль·см [6]). Максимум поглощения и коэффициенты экстинкции гидроперекисных групп в твердой фазе нам не известны.

В темновых условиях протекание реакции (1) сопряжено с преодолением активационного барьера. В большинстве полимеров перекисные радикалы легко реагируют с макромолекулами уже при 200–270°К [7]. В вакууме происходит превращение радикалов RO[•] в R[•]. Константа скорости этой реакции в ПП в диапазоне 380–410°К $k = 10^5 \exp(-9000/RT)$ [8]. При 300°К энергия активации реакции замещения для перекисных радикалов, по-видимому, составляет 10–15 ккал/моль. При облучении УФ-светом этот активационный барьер снимается, и скорость реакции (1) определяется концентрацией радикалов, интенсивностью света, коэффициентом экстинкции перекисных радикалов и квантовым выходом реакции.

Гидроперекисные группы термически разлагаются с заметной скоростью при температурах выше 350° К [9], энергия активации этого процесса ~25 ккал/моль. Фотодиссоциация гидроперекисей, по-видимому, протекает, как и фотодиссоциация перекисных радикалов в ПТФЭ [10], с небольшой энергией активации 1–2 ккал/моль.

Таким образом, константа скорости инициирования реакции привитой полимеризации MMA перекисными радикалами ПП увеличивается в 10²–10³ раз по сравнению с константой скорости темновой реакции. Она достигает величины 10⁻²–10⁻³ л/моль·сек, т. е. по порядку величины совпадает с константой скорости инициирования реакции присоединения аллильного радикала к MMA в темновых условиях.

Авторы благодарят С. М. Дмитриева за помощь в проведении экспериментов.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. М. Дмитриев, А. И. Куриленко, Высокомолек. соед., А14, 15, 96, 1972.
2. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН ССР, 152, 665, 1963.
3. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., Б12, 88, 1970.
4. D. Balaban, L. Lubos, Chem. Prümysl, 17, 549, 1967.
5. H. Fischer, J. Polymer Sci., B2, 529, 1964.
6. Г. М. Зимина, А. Л. Каравеев, Н. А. Бах, Химия высоких энергий, 5, 176, 1971.
7. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радиг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
8. I. C. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
9. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Р. П. Брагинский, Радиационная химия и кабельная техника, Атомиздат, 1968.
10. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., А12, 1505, 1970.

УДК 541.64:547.241

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БУТОКСИХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАЗОТРИЕНОВ

В. Г. Сартания, В. В. Киреев, В. В. Коршак

В [1] поликонденсацией $(C_6H_5)_3P_4N_4Cl_2$ и $(C_6H_5)_6P_4N_4(OC_2H_5)_2$, сопровождаемой выделением C_2H_5Cl , получены термостойкие полимеры, макромолекулы которых построены из соединенных связями P—O—P тетрамерных фосфазеновых циклов.

Представлялось интересным для получения аналогичного типа полимеров использовать бутоксихлорциклотрифосфазотриены; они являются более доступными соединениями и одновременно содержат в молекулах способные к взаимодействию связи P—Cl и P—OC₂H₅.

Цель настоящей работы – изучение поликонденсации пентабутоксихлорциклотрифосфазотриена (ПБФ) и тетрабутоксидихлорциклотрифосфазотриена (ТБФ) и свойств образующихся полимеров.