

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1975

УДК 541(64+515+127)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ 80—200° К

A. M. Дубинская

Методом ЭПР измерены константы скорости передачи атома водорода от малоновой кислоты и ацетонитрила к радикалам поливинил-ацетата при 77—200° К, а также реакции присоединения стирола к радикалам полиметилметакрилата (143—143° К). Протекание реакции передачи атома водорода объясняется туннелированием атома водорода при низкой температуре.

При изучении кинетики свободно-радикальных реакций в твердой фазе механохимическим методом ранее была обнаружена [1] аномально высокая реакционная способность некоторых полимерных радикалов в реакциях передачи атома водорода при низкой температуре. Так, константа скорости реакции радикалов R—CH₂ с алкилбензолами (толуолом, этилбензолом и изопропилбензолом) при ~90° К равна 10⁻⁶—10⁻⁵ л/моль·сек. Энергия активации аналогичных реакций при 350—500° К составляет ~7 ккал/моль [2], и при соблюдении закона Аррениуса константа скорости при ~90° К должна была бы быть на пять—шесть порядков величины меньше измеренных значений.

Для выяснения причин этого явления в настоящей работе механохимическим методом исследована кинетика низкотемпературной реакции передачи атома водорода на примерах взаимодействия радикалов поливинил-ацетата (ПВА) с малоновой кислотой и ацетонитрилом (АН). Малоновая кислота имеет высокую температуру плавления, что позволяет определить зависимость константы скорости реакции от температуры в широком диапазоне температур (77—200° К). Для сравнения в работе изучена зависимость константы скорости от температуры для реакции присоединения — на примере взаимодействия радикалов ПММА со стиролом.

Механохимический метод исследования свободно-радикальных реакций [1] заключается в следующем. При измельчении в микромельнице замороженного разбавленного раствора полимера в результате механической деструкции макромолекул образуются полимерные свободные радикалы R₀⁺, которые далее взаимодействуют с окружающими их молекулами растворителя, например R₀⁺+RH→R₀H+R. При постоянной скорости деструкции и отсутствии побочных процессов доля первичных полимерных радикалов [R₀]/([R₀]+[R]) падает в процессе измельчения по закону

$$\frac{[R_0]}{[R_0]+[R]} = \frac{1}{k[M]\tau} (1 - e^{-k[M]\tau}), \quad (1)$$

где [M] — концентрация реагирующего вещества; τ — продолжительность диспергирования.

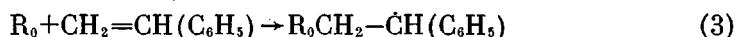
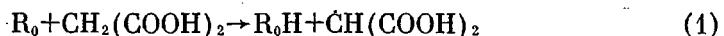
Концентрацию первичных полимерных радикалов R₀ и радикальных продуктов реакции R измеряют через определенные промежутки времени методом ЭПР и затем рассчитывают по уравнению (1) константу скоп-

ности взаимодействия полимерных радикалов с соответствующими соединениями.

Для исследования приготавляли 2%-ные растворы ПВА в малоновой кислоте и АН и ПММА в стироле. При получении раствора ПВА в малоновой кислоте необходимые количества полимера и малоновой кислоты растворяли в этиловом спирте и затем отгоняли растворитель в вакууме. Растворы переносили в ампулы для измельчения, вакуумировали их и заполняли ампулы гелием. Методика измельчения описана в [1]. Интенсивность подвода энергии не превышала 0,2 кал/см³·сек. В процессе диспергирования в зависимости от требуемой температуры ампулу либо погружали в жидкий азот, либо обдували ее парами азота. Температуру измеряли термопарой медь-константан, прикрепленной к наружной стенке стеклянной ампулы. Колебания температуры в процессе измельчения не превышали ±1,5°.

Технические образцы полимеров ПВА и ПММА очищали переосаждением, малоновую кислоту — перекристаллизацией из спиртового раствора. АН и стирол перегоняли в вакууме. Спектры ЭПР регистрировали при 77°К радиоспектрометром ЭПР-2М.

Спектры ЭПР радикальных продуктов, образующихся в процессе диспергирования 2%-ных растворов ПВА в малоновой кислоте (рис. 1, б-д), ацетонитриле (рис. 2, а, б) и ПММА в стироле (рис. 3, б-г), представляют собой сумму спектров исходных полимерных радикалов R₀ и радикальных продуктов реакции в разном соотношении и свидетельствуют о протекании следующих реакций:



Спектры ЭПР исходных полимерных радикалов наблюдали при измельчении разбавленных замороженных растворов соответствующих полимеров в инертных растворителях (рис. 1, а, рис. 3, а). Сигнал радикалов ПВА (рис. 1, а) можно рассматривать [3] как наложение квадруплета радикалов $-\dot{C}H(OOCCH_3)-\dot{C}H_2(R_0')$ на тройной радикал $-\dot{C}H_2-\dot{C}H(OOCCH_3)\cdot(R_0'')$, причем $[R_0']:[R_0''] \approx 1:1$. Анализ спектров ЭПР (рис. 1) показывает, что оба типа радикалов ПВА взаимодействуют с малоновой кислотой примерно с одинаковой скоростью.

Спектр радикалов ПММ в стироле при 77°К (рис. 3, а) практически совпадает с сигналом ЭПР радикалов, возникающих в результате диспергирования 2%-ного раствора ПММА в ацетоне. Это хорошо изученный спектр, соответствующий полимерным радикалам структуры $-\dot{C}H_2-\dot{C}(CH_3)(COOCH_3)$ [4].

Параметры спектров радикалов $-\dot{C}H_2-\dot{C}H(C_6H_5)$ (рис. 3, д), $\dot{C}H(COOH)_2$ (рис. 1, е), CH_2CN (рис. 2, в) совпадают с литературными данными [4-6].

Для каждого из сигналов, приведенных на рис. 1, б-д, 2, а, б и 3, б-г, рассчитывали интегральную интенсивность и отношение $[R_0]/([R_0]+[R])$.

Зависимость величины $[R_0]/([R_0]+[R])$ от продолжительности диспергирования при 77°К подчиняется уравнению (1). Как видно из рис. 4, экспериментальные данные ложатся на кривую, построенную, исходя из значений, рассчитанных по уравнению (1) при $k=2 \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек. Удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных величин подтверждает надежность расчета констант скоростей реакции по данному уравнению.

В табл. 1 приведены константы скоростей реакций (1)-(3), при разных температурах. В системе ПВА — АН разделение спектров ЭПР исходных полимерных радикалов и радикальных продуктов реакции представляет собой сложную задачу, и здесь можно лишь судить о порядке величины константы скорости реакции ($k_{77^\circ K} \approx 10^{-5}$ л/моль·сек).

Энергия активации реакции присоединения стирола к радикалам ПММ при 113–143° К равна $5 \pm 0,5$ ккал/моль (рис. 5, а), а при 77° К константу скорости реакции вообще не удается измерить.

Энергия активации роста цепи ММА (жидкая фаза, 280–330° К) равна $4,7 \pm 1$ ккал/моль [7]. Из кинетических данных по совместной полимеризации стирола и ММА следует [7], что эта величина близка к энергии активации реакции присоединения стирола к радикалам ПММА. Таким образом, измеренная в работе величина энергии активации реакции присоединения стирола к радикалам ПММА при 113–143° К ($5 \pm 0,5$ ккал/моль)

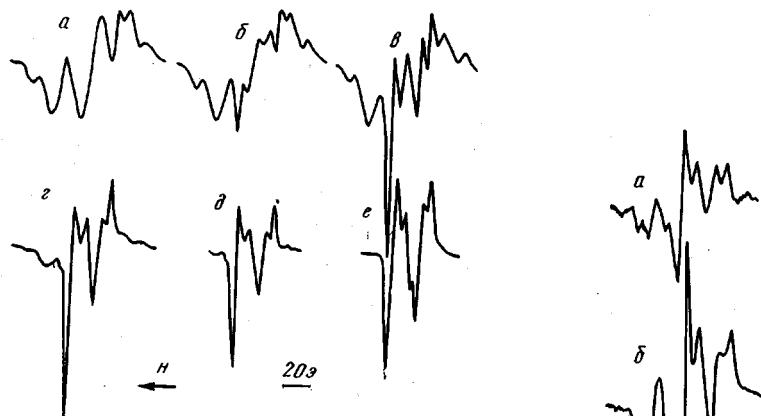


Рис. 1

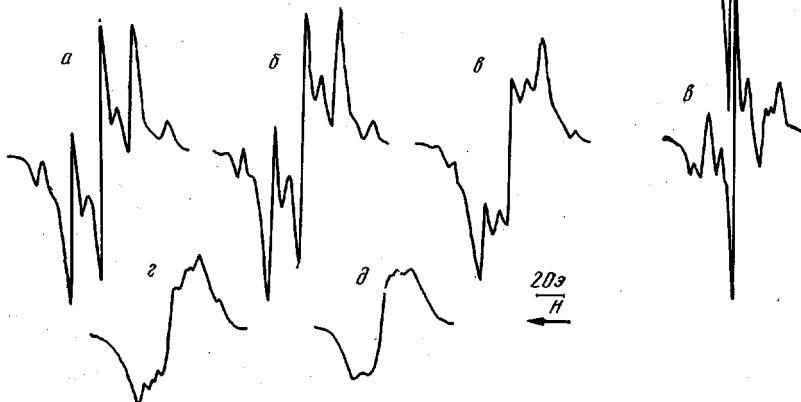


Рис. 2

Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов, возникающих в процессе измельчения 2%-ного раствора ПММА в ацетоне и стироле (a) и в стироле (б–д) при 77° К, 180 мин. (а); 113° К, 150 мин. (б); 128° К, 100 мин. (в) и 143° К, 100 мин. (г), д – то же, что б, после выдержки образца при 220° К в течение 15 мин.

удовлетворительно согласуется со значением энергии активации реакции в жидкой фазе при повышенных температурах.

Потенциальный барьер для изученных в работе реакций передачи атома водорода неизвестен, однако он составляет, очевидно, значительную величину, во всяком случае превышает энергетический барьер реакции присоединения. Несмотря на это, при 77° К реакцию присоединения обнару-

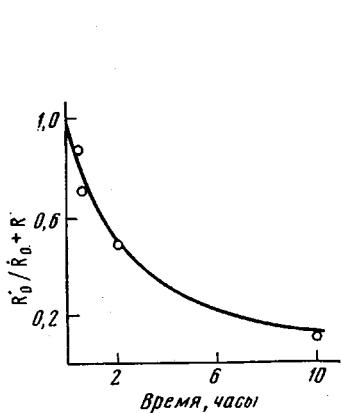


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени превращения радикалов от продолжительности диспергирования 2%-ного раствора ПВА в мадоновой кислоте при 77°К.

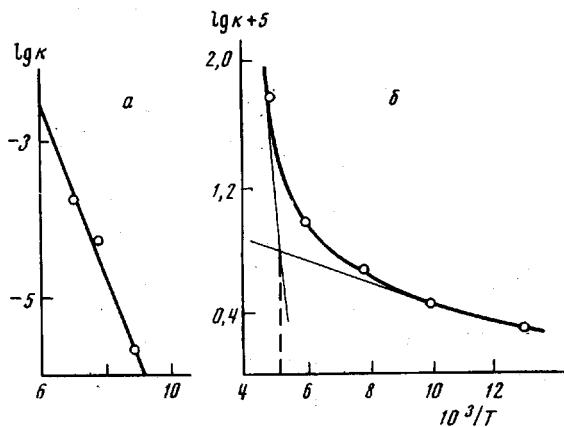


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость константы скорости реакций $R_0 + CH_2=CH(C_6H_5) \rightarrow R_0-CH_2-CH(C_6H_5)$ (а) и $R_0 + CH_2(COOH)_2 \rightarrow R_0H + CH(COOH)_2$ (б) от температуры

жить не удалось, а реакции передачи атома водорода протекают с измеримыми скоростями, т. е. константы скорости реакций макрорадикалов с мадоновой кислотой и ацетонитрилом при низких температурах имеют аномально высокие значения. Энергия активации реакции перехода атома водорода от мадоновой кислоты не постоянна, а увеличивается с ростом температуры (рис. 5, б). При 77–150°К скорость реакции почти не зависит от температуры ($E_{\text{ак}} \sim 0,5$ ккал/моль), а при более высоких температурах круто возрастает. К сожалению, измерить энергию активации при $T > 200$ °К не удалось из-за слишком быстрого протекания реакции.

В последние несколько лет установлено, что при низкой температуре (~80°К) протекает целый ряд свободно-радикальных реакций передачи атома водорода, скорость которых должна быть ничтожно малой, если исходить из значений энергии активации, измеренных в газовой фазе при повышенных температурах. Найдено, что кажущаяся энергия активации этих реакций при 63–100°К мала (обычно 1–2 ккал/моль). В некоторых случаях обнаружено, что зависимость константы скорости реакции от темпе-

Таблица 1
Константы скорости некоторых реакций при низкой температуре

Реакция	$T, ^\circ\text{К}$	Время диспергирования, мин.	$\frac{[R]_0}{[R_0] + [R]}$	$k \cdot 10^5, \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$
$R_0 + CH_2(COOH)_2$	77	—	—	2,0*
	101	30	0,78	3,0
	128	30	0,66	5,0
	166	30	0,48	9,5
	200	30	$\leq 0,05$	≥ 60
$R_0 + CH_3CN$	77	90	0,7	0,8
	77	270	0,3	1,0
	77	450	$\leq 0,1$	$\geq 2,0$
$R_0 + CH_2=CH(C_6H_5)$	77	180	$\geq 0,95$	$\leq 0,1$
	113	150	0,9	0,2
	128	100	0,3	5,7
	143	400	0,1	18,0

* Значение получено из данных, представленных на рис. 4.

Таблица 2

Кинетические данные для некоторых низкотемпературных реакций передачи атома водорода

Реакция	$E, \text{ ккал/моль}$	$E_{\text{эфф}}, \text{ ккал/моль}$	$T, ^\circ\text{K}$	$k_{77^\circ\text{ K}} = k \cdot [\text{RH}], \text{ сек}^{-1}$	Литература
$\dot{\text{H}} + -(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2 + -(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	6—7 *	2	99—150	$k_{90^\circ\text{ K}} = 1,7 \cdot 10^2$	[8]
$\dot{\text{H}} + -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + -\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$	6,5 **	1,2	99—150	$k_{99^\circ\text{ K}} = 4,3 \cdot 10^3$	[8]
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$	10,5	1,4 2,4	77—87 93—108	$4 \cdot 10^{-4}$	[9]
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{NC}$	10	1,4(90° K) 4,5(120° K)	77—125	10^{-4}	[10]
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{OD} \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OD}$	8,2	0,9	67—77	$3 \cdot 10^{-2}$	[11]
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3-\overset{ }{\text{Si}}-\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2-\overset{ }{\text{Si}}-\text{O}-$	—	1,5 (аморфная фаза) 2,2 (кристаллическая фаза)	77—105	10^{-4} (аморфная фаза) 10^{-5} (кристаллическая фаза)	[12]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HON}=\text{C}-\text{C}=\text{NO}^+ + \text{HON}=\text{C}-\text{C}=\text{NOH} \rightarrow \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \rightarrow \text{HON}=\text{C}-\text{C}=\text{NOH} + \text{ON}=\text{C}-\text{C}=\text{NOH} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	15	1,4	77—100	$6,9 \cdot 10^{-3}$	[13]
$\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5) \rightarrow \text{RCH}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	8 ***	—	~90	$k_{90^\circ\text{ K}} \cong 10^{-5}$	[1]
$\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5) \rightarrow \text{RCH}_3 + \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$	7 ***	—	~90	$k_{90^\circ\text{ K}} \cong 10^{-4}$	[1]
$\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2 (\text{или } -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OCOCH}_3)) + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow$	—	—	77	$\sim 10^{-5}$	Настоящая работа
$\rightarrow \text{RCH}_3 (\text{или } -\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3) + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$	—	—	—	—	
$\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2 (\text{или } -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OCOCH}_3)) + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow$	—	0,5	77—160	$2 \cdot 10^{-4}$	Настоящая работа
$\rightarrow \text{RCH}_3 (\text{или } -\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3) + \dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$	—	—	—	—	

* Для реакции $\text{H} + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{H}_2 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ [16]; ** для реакции $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ [16]; *** для реакции толуола и этилбензола с метильными радикалами.

Обозначения: E — энергия активации, измеренная в газовой или жидкой фазе при повышенных температурах; $E_{\text{эфф}}$ — кажущаяся энергия активации, измеренная в указанном в таблице температурном диапазоне.

ратуры не подчиняется закону Аррениуса. Как видно из табл. 2, измеренные в настоящей работе значения констант скоростей реакций полимерных радикалов с АН и малоновой кислотой близки к величине константы скорости взаимодействия метильных радикалов с АН.

Наблюдаемые при низкой температуре аномалии в кинетике могут быть объяснены в рамках представлений о туннельном механизме перехода атома водорода [8–14]. Туннельный перенос атома водорода определяет скорость реакции ниже некоторой критической температуры. При повышении температуры скорости реакций туннелирования и классической, подчиняющейся закону Аррениуса, становятся соизмеримыми, т. е. $k_t \approx k_a$. Температура, при которой $k_t \approx k_a$, мало зависит от формы потенциального барьера реакции и является функцией его высоты (E_0) и ширины a : $T = AE_0^{1/4}/a$, где $A = \text{const}$ [15]. Для реакций перехода атома водорода a обычно составляет 0,5–0,7 Å [8, 13, 14]. Зная E_0 , можно оценить T . Кроме того, значение T можно определить из экспериментальных данных. Хотя в данной работе не удалось измерить скорость реакции при $T > 200^\circ\text{K}$, можно полагать, что выше этой температуры выполняется закон Аррениуса. Тогда, как видно из рис. 5, б, $k_t \approx k_a$ при $T \approx 200^\circ\text{K}$. Это значение согласуется с расчетным, если принять $E_0 = 9 \text{ ккал/моль}$ и $a = 0,64 \text{ Å}$.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Кинетика и катализ, 9, 1016, 1968.
2. J. B. Burkley, R. E. Rebbert, J. Phys. Chem., 67, 168, 1963.
3. A. M. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., 59, 525, 1967.
4. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радиг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
5. T. Cole, H. C. Heller, J. Chem. Phys., 42, 1668, 1965.
6. Н. В. Елисеева, Оптика и спектроскопия, 18, 842, 1965.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1960.
8. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 211, 141, 1973.
9. E. D. Sprague, F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 93, 787, 1971.
10. Jih-Tzong Wang, F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2930, 1972.
11. A. Campion, F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7633, 1972.
12. Э. Л. Жужков, Диссертация, 1973.
13. О. Е. Якимченко, Я. С. Лебедев, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 3, 11, 1971.
14. R. J. Le Roy, E. D. Sprague, F. W. Williams, J. Phys. Chem., 76, 546, 1972.
15. В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 124, 1261, 1959.
16. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций. Справочник, «Наука», 1970.