

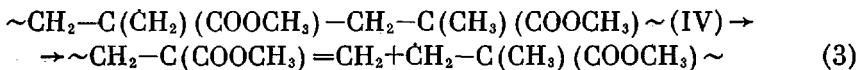
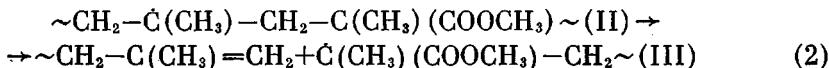
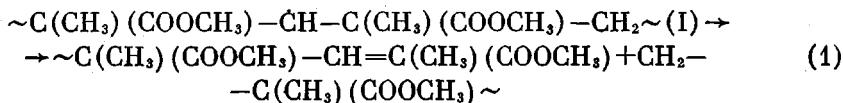
УДК 541(64+148)

**СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ, ИНИЦИИРОВАННАЯ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕМ
ДОБАВОК ФЕРРИЦИАНИДА КАЛИЯ**

Давыдов Е. Я., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.

Методами ЭПР и вискозиметрии исследовано термическое превращение макрорадикалов $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\sim$, образующихся в ПМК и ПММА при фотовосстановлении добавок $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Установлено, что термический распад этих радикалов в условиях достаточно низких температур (комнатная и ниже) вызывает эффективную деструкцию макромолекул. Кинетическая кривая термораспада радикалов в ПМК в интервале 175–212° К имеет ступенчатообразный вид; определенные из нее минимальное и максимальное значения энергии активации составляют $13,0 \pm 1$ и $16,1 \pm 1$ ккал/моль соответственно, а $\lg K_0 (\text{сек}^{-1}) = 13,7 \pm 1$. При более высоких температурах кинетика термораспада радикалов описывается простым уравнением реакции первого порядка с параметрами $E = 16,5$ ккал/моль и $\lg K_0 (\text{сек}^{-1}) = 13,1 \pm 1$.

Вопрос о механизме свободно-радикальной деструкции ПММА рассмотрен в ряде работ [1–3]. Полагают, что разрыв макроцепей может происходить в результате следующих реакций термораспада радикалов ПММА:



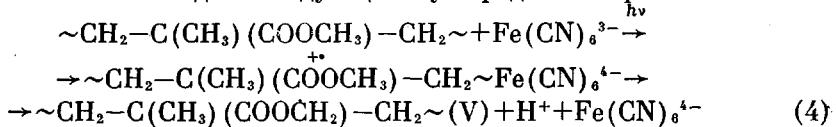
Однако имеющиеся литературные данные не позволяют сделать однозначный вывод о том, какие из вышеприведенных реакций действительно ответственны за деструкцию ПММА. В литературе отсутствуют данные, полученные прямым методом, о скоростях распада макрорадикалов. Таких данных нет, в частности, и для ПММА. Поэтому исследование таких процессов прямым методом представляет большой интерес.

Образование радикалов I, II и IV в ПММА ранее было зарегистрировано нами при исследовании методом ЭПР фотолиза полимера с добавками хлорного железа светом с $\lambda > 300$ нм [4]. Генерирование первичных радикалов в данной системе происходит в результате реакции отрыва атомов водорода от метиленовой, метильной и эфирной групп ПММА атомами Cl , образующимися при фотовосстановлении добавки. Наблюдавшееся в ходе фотолиза при комнатной температуре падение молекулярной массы [5]

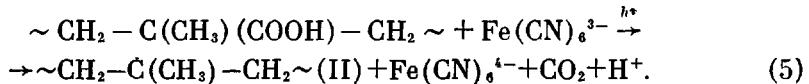
связано, по-видимому, с протеканием реакций распада макрорадикалов. Однако исследование закономерностей таких реакций осложняется тем, что при облучении ПММА с FeCl_3 светом с $\lambda > 300 \text{ нм}$ радикалы I, II, IV образуются одновременно. В спектре ЭПР при этом трудно выделить сигнал, принадлежащий какому-то одному радикалу. Так, например, компоненты сигнала радикалов II можно было наблюдать только по краям суммарного спектра [4]. Целесообразно поэтому применять более селективный метод радикального инициирования, позволяющий зарождать макрорадикалы одного типа.

В качестве такого метода можно использовать фотовосстановление феррицианид-ионов. При фотовозбуждении феррицианид-ион способен отрывать электрон от электронодонорного атома соседней молекулы окружающей матрицы. В результате последующего распада катион-радикала с отщеплением протона образуется радикал [6]. Наличие в оптическом спектре ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ полос поглощения с переносом заряда с $\lambda_{\max} 330$ и 420 нм [7] позволяет генерировать радикалы под действием относительно-длинноволнового света, не поглощаемого молекулами матрицы.

В ПММА можно ожидать следующий путь радикалообразования:



Как было показано в [4] радикалы V способны под действием света $\lambda < 370 \text{ нм}$ превращаться в радикалы II. Радикалы типа II можно генерировать непосредственно, если проводить фотовосстановление $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в полиметакриловой кислоте (ПМК). Аналогично фотолизу карбоновых кислот в присутствии ионов металлов переменной валентности [8], при этом должно происходить декарбоксилирование по реакции



Таким образом, при фотолизе ПМК и ПММА в присутствии ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ следует ожидать образования радикалов II со свободной валентностью в основной цепи. Выяснению закономерностей превращения этих радикалов посвящена настоящая работа.

Использовали не содержащие пластификаторы и стабилизаторы ПММА с $\bar{M}_w = 124\,000$ и $\bar{M}_n = 52\,000$, трехкратно переосажденный метанолом из разбавленного раствора в метиленхлориде. ПМК была получена полимеризацией в водном растворе перегнанной в вакууме метакриловой кислоты в присутствии 0,4% персульфата аммония. Полимеризацию проводили при 333°K в течение 4 час. Для очистки от мономера ПМК трижды переосаждали эфиrom из раствора в этаноле *. \bar{M}_n ПМК, определенная по характеристической вязкости в безводном метаноле [9], составляла 4 200 000. Пленки ПММА толщиной 20–30 μm с добавками $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,5 вес.% Fe^{3+}) готовили из раствора полимера и добавки в смеси муравьиной кислоты с ацетоном (1 : 10) испарением растворителя на стеклянной пластине. Пленки ПМК с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (2 вес.% Fe^{3+}) и FeCl_3 (0,5 вес.% Fe^{3+}) толщиной 10 μm получали из раствора в метаноле аналогичным образом. Пленки облучали в атмосфере Ne при 77°K фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-1000. Разогревание облученных образцов проводили в термостате (точность термостатирования $\pm 2^\circ$). Спектры ЭПР регистрировали при 77°K на радиоспектрометре ЭПР-20 ИХФ АН СССР. Для вискосимметрических измерений пленки ПМК с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ фотолизовали в атмосфере Ne при комнатной температуре.

На рис. 1, а, б приведены спектры ЭПР, записанные в виде первой и второй производных от сигнала поглощения, которые были получены при облучении ПМК с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ светом с $\lambda > 400 \text{ нм}$ при 77°K . Они состоят

* Синтез и очистка ПМК были проведены О. А. Ледневой, за что авторы выражают ей благодарность.

из 8 компонент с расстоянием ~ 21 э, каждая из которых расщеплена на триплет с расстоянием $\sim 6,2$ э. Такой спектр ЭПР принадлежит радикалам II, в которых неспаренный электрон взаимодействует с тремя эквивалентными протонами метильной группы ($a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 21$ э) и четырьмя попарно эквивалентными β -протонами ($a_{\text{H}}^{\text{CH}_2'} = 42$ э; $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2''} = 6,2$ э). Плотность неспаренного электрона на α -атоме углерода, определенная из величины сверхтонкого расщепления на метильных протонах, составляет 0,71. Следует отметить, что величины сверхтонкого расщепления спектра ЭПР радикалов II в ПМК несколько отличаются от значений, определенных нами

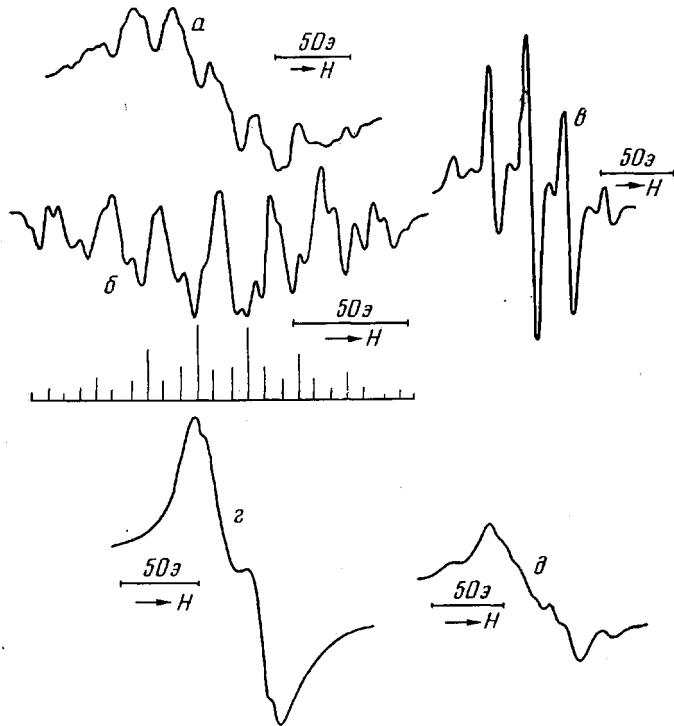


Рис. 1. Спектры ЭПР, полученные при облучении ПМК с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ светом с $\lambda > 400$ нм (а, б, в) и ПМК с FeCl_3 светом с $\lambda > 340$ нм (г, д):

а — 77° К, первая производная; б — 77° К, вторая производная;
в — после разогревания (а) до 293° К; г — 77° К; д — после
разогревания (г) до 293° К

ранее для радикалов того же типа, полученных при фотолизе ПММА с FeCl_3 [4]. В последнем случае, однако, ввиду наложения интенсивных сигналов других радикалов ПММА (I и IV), трудно было точно определить константы сверхтонкой структуры в спектре радикалов II. Радикалы других типов при фотолизе ПМК с добавкой $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ светом с $\lambda > 400$ нм при 77° К не образуются.

При постепенном разогревании облученных образцов до комнатной температуры радикалы II практически количественно переходят в радикалы с 9-компонентным спектром (рис. 1, в). Такой спектр характерен для радикалов растущей полимерной цепи $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-\text{CH}_2-$ (III). И в ПМК, и в ПММА радикалы типа III имеют одинаковый спектр ЭПР. Появление радикалов III при разогревании образцов ПМК свидетельствует, по-видимому, о термическом распаде радикалов II по реакции, аналогичной реакции (2) в ПММА. В принципе, радикалы III могут возникать при

разогреве также и в результате присоединения молекул мономера, присущего в ПМК в виде примеси, к макрорадикалам.

Для того чтобы исключить такой путь образования радикалов III, был исследован фотолиз пленок ПМК с добавками FeCl_3 светом с $\lambda > 340 \text{ нм}$. В этом случае атомы хлора, образующиеся в ходе фотовосстановления FeCl_3 , генерируют в ПМК радикалы типа I ($\sim \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\sim$) и IV ($\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_2)(\text{COOH})-\text{CH}_2\sim$) (рис. 1, ϱ). Исходные же концентрации радикалов, образующихся при фотолизе образцов ПМК с FeCl_3 и ПМК с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ были примерно одинаковы. Таким образом, реакция присоединения мономера к макрорадикалам не играет в данном случае существенной роли при образовании радикалов III.

Непосредственное доказательство деструкции макромолекул ПМК вследствие термического распада радикалов II было получено из вискозиметрических измерений.

Как видно из рис. 2, фотолиз пленок ПМК с добавками $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в атмосфере гелия при комнатной температуре светом с $\lambda > 400 \text{ нм}$ вызывает значительное падение молекулярной массы полимера.

На рис. 3, a приведены кинетические кривые термораспада радикалов II в ПМК. В интервале 175–212° К кинетика имеет «ступенчатый» характер, т. е. при постоянной температуре скорость превращения радикалов II

в III резко падает во времени, концентрация радикалов II выходит на плато ($[\dot{\text{R}}] = [\dot{\text{R}}]_{\text{ст}}$), а количество образовавшихся радикалов III равно $[\dot{\text{R}}]_0 - [\dot{\text{R}}]_{\text{ст}}$. Степень превращения радикалов для достаточно больших времен при достижении «ступеньки» $[\dot{\text{R}}]_{\text{ст}}/[\dot{\text{R}}]_0$ определяется только температурой и не зависит от исходной концентрации и способа разогревания.

Ступенчатый вид кинетической кривой свидетельствует о существовании набора констант скоростей для реакции распада радикалов II. Можно предположить, что радикалы II имеют распределение по энергиям активации констант скоростей распада. Возможно, что такое распределение связано с различиями в конформации распадающихся радикалов, обусловленными структурной неоднородностью полимера. По этой причине распад радикалов будет происходить из различных исходных энергетических состояний; энергия активации распада при этом будет различной. На рис. 3, b изображена кривая размораживания, т. е. зависимость предельной степени превращения радикалов II ($[\dot{\text{R}}]_{\text{ст}}/[\dot{\text{R}}]_0$) от температуры. Видно, что эта зависимость близка к линейной. Это означает, что функцию распределения радикалов по энергиям активации, являющуюся, согласно [10], производной по температуре от функции $[\dot{\text{R}}]_{\text{ст}}/[\dot{\text{R}}]_0 = f(T)$ можно считать «прямоугольной». Кинетика термического распада радикалов II в этом случае должна описываться соотношениями [11]

$$\frac{[\dot{\text{R}}]}{[\dot{\text{R}}]_0} = \frac{E_{\text{макс}}}{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}} - \frac{RT}{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}} \ln(K_0 t), \quad (6)$$

$$\frac{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}}{E_{\text{мин}}} = \frac{T_0 - T_1}{T_1}, \quad (7)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции первого порядка, $E_{\text{макс}}$ и $E_{\text{мин}}$ – максимальное и минимальное значения

энергии активации, T_1 и T_0 — температуры, соответствующие условиям $[R]_{ct, t_1} = [R]_0$, $[R]_{ct, T_0} = 0$, а T — температура опыта. Как видно из рис. 3, в, кинетическая кривая превращения радикалов действительно спрямляется в координатах $[R]/[R]_0 - \lg t$. Из этих анаморфоз по соотношениям (6) и (7) были определены кинетические параметры реакции распада радикалов II: $E_{\min} = 13,0 \pm 1$ ккал/моль, $E_{\max} = 16,1 \pm 1$ ккал/моль, $\lg K_0(\text{сек}^{-1}) = -13,7 \pm 1$.

При температуре выше 212° К кинетика реакции распада макrorадикалов II описывается простым уравнением I-го порядка. Из аррениусской зависимости константы скорости от температуры определены $E = 16,5$ ккал/моль и $\lg K_0(\text{сек}^{-1}) = 13,1 \pm 1$.

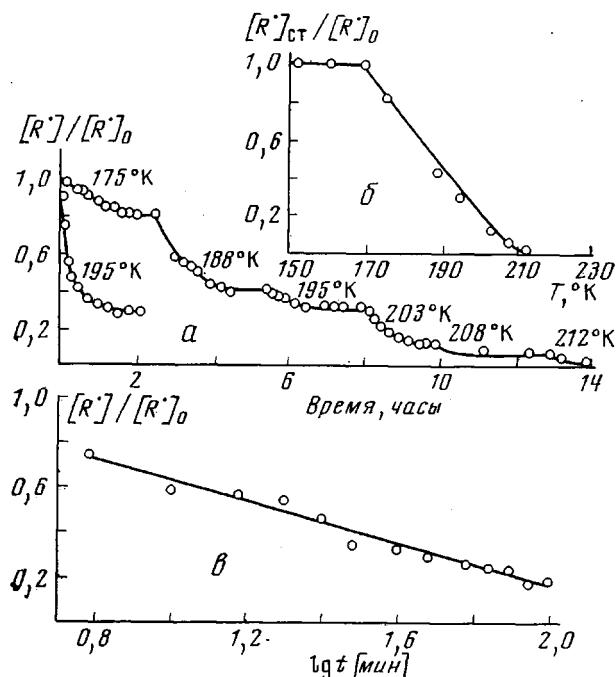
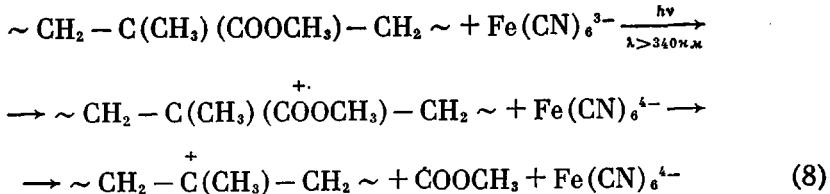


Рис. 3. а — Кинетические кривые реакции термораспада радикалов II в ПМК, б — кривая размораживания, в — анаморфоза кинетической кривой при 195° К в координатах $[R]_{ct}/[R]_0 - \lg t$

Значения K_0 , полученные при обработке «ступенчатой» кинетической кривой и кривых, подчиняющихся уравнению I-го порядка, близки и совпадают в пределах точности измерения с нормальным значением (10^{13} сек $^{-1}$) для мономолекулярных реакций. Этот факт подтверждает наше предположение о том, что «полихроматичность» для реакции распада радикалов II обусловлена распределением по энергиям активации. Следует отметить также отсутствие компенсационной зависимости между K_0 и E , которая часто наблюдается для твердофазных реакций. Это свидетельствует о том, что, по всей видимости, лимитирующей стадией реакции типа (2) в ПМК является акт мономолекулярного распада радикалов II, и специфика твердой матрицы в данной системе проявляется в виде полихроматической кинетики при низких температурах.

Рассмотрим теперь результаты исследования фотолиза пленок ПММА с добавками $K_3Fe(CN)_6$. В образцах, полученных при 77° К светом с $\lambda > 380$ нм, регистрируется триплетный спектр ЭПР с сверхтонким расщеплением ~ 20 э (рис. 4, а), который принадлежит образующимся по реакции (4) радикалам V. Облучение образцов более коротковолновым светом

($\lambda > 340 \text{ нм}$) приводит к образованию радикалов II в результате фотопревращения радикалов V. Однако наряду с компонентами сигналов радикалов II в спектре ЭПР при этом наблюдается квартет метильных радикалов (рис. 4, б). Появление радикалов CH_3 при фотолизе ПММА с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ более коротковолновым светом можно объяснить образованием и последующим распадом катион-радикала сложнозифирной группы другого типа, отличного от образующегося в реакции (4)



Радикалы COOCH_3 , как известно [12], чувствительны к действию света с $\lambda < 380 \text{ нм}$ и распадаются на CO_2 и CH_3 .

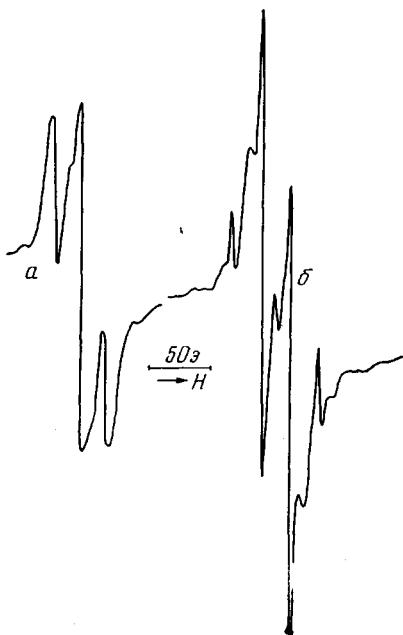


Рис. 4. Спектры ЭПР радикалов, полученных при фотолизе ПММА при 77°K светом с λ , $\text{нм} > 380$ (а), > 340 (б)

При разогревании облученных светом с $\lambda > 340 \text{ нм}$ образцов сигналы метильных радикалов и радикалов II исчезают, и наблюдается 9-компонентный спектр ЭПР (рис. 1, в), принадлежащий радикалам III. Это показывает, что термораспад радикалов II по реакции (2) происходит и в ПММА.

Образование радикалов двух типов при низкотемпературном фотолизе ПММА с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\lambda > 340 \text{ нм}$) приводит к усложнению спектра ЭПР и затрудняет исследование кинетики реакции (2). Было найдено, однако, что превращения радикалов II в ПММА и ПМК происходят приблизительно в одной и той же температурной области. На основании этого факта можно предположить, что значения кинетических параметров K_0 и E реакции (2) в ПММА примерно такие же, как и в ПМК.

Таким образом, из полученных данных следует, что термический распад радикалов II в условиях достаточно низких температур (комнатная и ниже) способен вызывать эффективную деструкцию макромолекул

ПММА и ПМК. Для выяснения вопроса об участии макрорадикалов I и IV в процессе деструкции этих полимеров требуются дальнейшие исследования.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. F. Kircher, F. A. Slimers, R. A. Markle, W. B. Gagner, R. J. Leininger, J. Phys. Chem.*, **69**, 189, 1965.
2. *П. Ю. Бутягин*, Докл. АН СССР, **165**, 103, 1965.
3. *C. David, D. Fuld, G. Geuskens, Makromolek. Chem.*, **139**, 269, 1970.
4. *Е. Я. Даевыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин*, Высокомолек. соед., **A17**, 1504, 1975.
5. *В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, Г. Н. Корниенко, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Н. И. Зайцева*, Докл. АН СССР, **198**, 872, 1971.
6. *M. C. R. Symons, D. X. West, J. G. Wilkinson, J. Phys. Chem.*, **78**, 1335, 1974.
7. *J. J. Alexander, H. B. Gray*, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4260, 1968.
8. *D. Greatorex, T. J. Kemp*, Trans. Faraday Soc., **67**, 1576, 1971.
9. *Ю. С. Липатов, П. И. Зубов*, Высокомолек. соед., **1**, 88, 1959.
10. *О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев*, Кинетика и катализ, **3**, 660, 1972.
11. *А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен*, Кинетика и катализ, **6**, 48, 1965.
12. *В. И. Мальцев, Б. Н. Шелимов, А. А. Петров*, Ж. органич. химии, **4**, 545, 1968.