

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 4

1979

УДК 541(64+515)

РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА  
К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ МЕТИЛЕНХИНОНА, КОНТРОЛИРУЕМАЯ  
ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИЕЙ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т.

Методом ЭПР изучена кинетика реакции присоединения 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксиперидин-1-оксила ( $\text{NO}^+$ ) к двойной связи  $\alpha$ -метил-2,6-ди-трет.-бутилметиленхинона в бензole ( $\lg(k_{\text{кн}}) = (2,2 \pm 0,6) - -(29,0 \pm 4,0)/2,3 RT$ ) и изотактическом полипропилене ( $\lg(k_{\text{д}}) = (4,9 \pm 0,6) - (46,0 \pm 4,0)/2,3 RT$ ). Между величиной  $k_{\text{д}}$  и константой вращательной микродиффузии радикала  $\text{NO}^+$  (последняя варьировалась добавками бензола в полипропилен) наблюдается корреляция, близкая к линейной, в диапазоне циклических частот  $(1-4) \cdot 10^8$  рад/сек. Зависимость обусловлена тем, что в матрице полипропилена скорость реакции контролируется вращательной диффузией реагентов из-за ее высокой стереоспецифичности.

В работах [1–3] на примере реакций радикального отрыва атома водорода была впервые обнаружена корреляция между константой скорости кинетически-контролируемой бимолекулярной реакции и частотой вращения реагентов в полимерах. Этот эффект был объяснен анизотропной моделью статической клетки, в которой учитывалась энергетическая неравноценность различных взаимных ориентаций двух реагентов в клетке, сформированной фрагментами макромолекул. Эта модель количественно согласуется с экспериментальными данными по реакциям радикального отрыва.

Для дальнейшего изучения специфики протекания химических реакций в полимерах мы выбрали реакцию другого класса — реакцию присоединения нитроксильного радикала к двойной связи  $\alpha$ -метил-2,6-ди-трет.-бутилметиленхинона (ДТБМХ). Исследование кинетики этой реакции как в растворе, так и в полимере проведено впервые. Анализ полученных результатов показал, что эта реакция в полипропилене (ПП), по всей вероятности, контролируется вращательной микродиффузией.

Бензол очищали по методике [4]. Радикал  $\text{NO}^+$  синтезирован и очищен по методу [5]\*. Чистоту использованного нами ДТБМХ\*\* проверяли методом ГЖХ, содержание 2,6-ди-трет.-бутил-4-этилфенола не превышало 5 %. Как показали контрольные кинетические опыты, примесь фенола не влияет в наших экспериментальных условиях на кинетику реакции с ДТБМХ.

Изотактический ПП с  $M_w = 2,8 \cdot 10^5$  очищали по методике [6] и затем переосаждали по методике [7]. После этих операций средняя плотность ПП, определенная с помощью ИК-спектроскопии по методу Куинна [8], составляла  $913 \text{ кг}/\text{м}^3$ , а степень кристалличности, определенная по методу [9],  $-(58,0 \pm 4,0)\%$ . В ПП по методике [1] определили долю объема образца, доступную для реагентов, которая оказалась равной  $(43,0 \pm 4,0)\%$ . Это значение практически совпадает с долей объема аморфной фазы ПП и не зависит от температуры в диапазоне  $23-80^\circ$  и концентрации реагентов (рис. 1).

Способ приготовления образцов и проведение кинетических измерений описаны в работе [1].

\* Радикал  $\text{NO}^+$  был получен и очищен В. А. Голубевым.

\*\* Авторы выражают глубокую признательность В. В. Ершову за предоставление ДТБМХ.

Вращательную подвижность радикала  $\text{NO}$  характеризовали временем корреляции  $\tau_k$ . Мнения различных авторов о физическом смысле  $\tau_k$  несколько расходятся: так, в работе [10] под  $\tau_k$  качественно понимают среднее время, необходимое для изменения исходной ориентации сферического радикала на угол  $\sim 1,5 \text{ rad}$ , а в работе [11] величина  $\tau_k$  имеет смысл периода поворота на угол  $\sim 1,0 \text{ rad}$ . Эти различия не принципиальны, и в настоящей работе константу вращательной микродиффузии  $\omega$  определяли как обратное время корреляции:  $\omega = \tau_k^{-1} \text{ rad/сек}$ . Это определение согласуется с определением частоты вращения радикала, приведенным в работе [12]:  $\omega = (2\pi\tau_k)^{-1} \text{ сек}^{-1}$ .

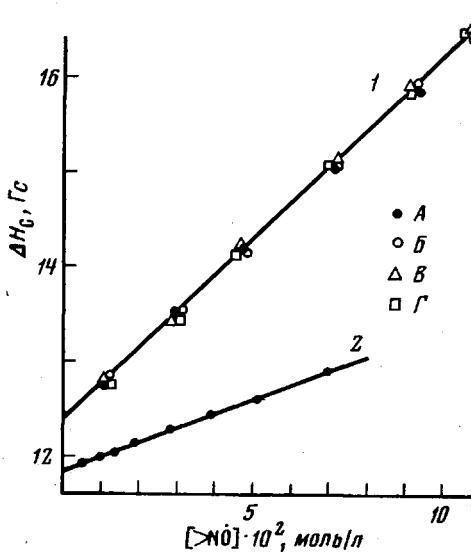


Рис. 1

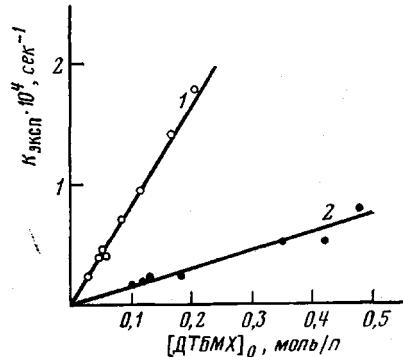


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость суммарной ширины линии ЭПР-спектра  $\text{NO}$  от средней концентрации  $\text{NO}$  в переосажденном ПП (1) и в стеклющемся растворе этанол+эфир (2)

Нитроксиль введен в ПП при  $23^\circ$  (A); то же, плюс прогрев образцов в аргоне (30 мин.) при  $40^\circ$  (Б),  $60^\circ$  (В),  $80^\circ$  (Г); температура регистрации спектров ЭПР —  $196^\circ$

Рис. 2. Зависимость  $k_{\text{эксп}}$  от  $[\text{DTB MX}]_0$  при  $28,5^\circ$  в бензоле (1) и в ПП с  $m_p/m_n \leq 0,004$  (2)

В исследованной области молекулярной подвижности величину  $\tau_k$  определяли по положению максимума первой производной низкочастотной компоненты спектра ЭПР радикала  $\text{NO}$  по методу, предложенному в работе [13]. Используемый при этом параметр наименее чувствителен к характеру броуновского вращения  $\text{NO}$ .

Локальные концентрации реагентов в ПП (метод расчета описан в работе [2]), величины  $\omega$ , условия и результаты кинетических опытов представлены в табл. 1.

При избытке ДТБМХ (табл. 1) как в растворе, так и в ПП кинетика расходования  $\text{NO}$  (опыты прекращали при достижении глубины превращения 40–50%) подчиняется закону реакции первого порядка:  $-d \ln [\text{NO}] / dt = k_{\text{эксп}}$ . Величина  $k_{\text{эксп}}$  не зависит от исходной концентрации  $\text{NO}$  (табл. 1) и прямо пропорциональна концентрации ДТБМХ (рис. 2), т. е. нитроксильный радикал реагирует с ДТБМХ по бимолекулярной реакции, и скорость реакции  $w \sim [\text{NO}] [\text{DTB MX}]$ .

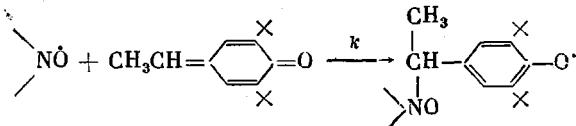
Исходя из структуры ДТБМХ, можно предположить, что в результате реакции образуется, как наиболее вероятный, феноксильный радикал сле-

Таблица 1

Экспериментальные данные по кинетике реакции  $\text{NO}^{\cdot}$  с ДТБМХ  
и вращательной подвижности  $\text{NO}^{\cdot}$ -радикала при 28,5°

Конденсированная фаза	$m_p/m_{\text{п.}}$ %	$[\text{ДТБМХ}]_0 \cdot 10^2$	$[\text{NO}^{\cdot}]_0 \cdot 10^4$	$\omega \cdot 10^{-8}$ рад/сек	$k_{\text{эксп}} \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^4$ , л/моль·сек
			мол/л			
$\text{C}_6\text{H}_6$	--	6,0	6,0	--	4,8	8,0
	--	6,0	6,0	--	4,0	6,7
	--	6,0	33,0	--	4,8	8,0
	--	6,0	17,4	--	3,8	6,4
	--	6,0	13,7	--	4,7	7,8
	--	6,0	91,7	--	4,9	8,2
	--	11,9	65,5	--	9,6	8,1
	--	3,0	65,7	--	2,3	7,7
	--	9,0	65,7	--	4,6	5,1
	--	21,3	65,7	--	17,9	8,4
	--	17,0	65,5	--	14,4	8,5
	$\triangle 0,4$	11,3	191	0,9	1,5	1,4
	$\triangle 0,4$	11,6	27,8	1,0	2,1	1,8
	$\triangle 0,4$	35,4	177,0	1,0	5,2	1,5
ПП	$\triangle 0,4$	42,5	106,0	1,0	5,0	1,2
	$\triangle 0,4$	12,3	73,7	1,2	2,2	1,9
	$\triangle 0,4$	18,5	74,0	1,2	2,3	1,2
	$\triangle 0,4$	48,0	181,0	1,3	8,0	1,6
	$\triangle 0,4$	10,9	10,9	1,3	2,5	2,3
	$\sim 0,5$	20,6	74,0	1,4	7,0	3,4
	1,0	45,5	82,0	1,9	19,1	4,2
	1,0	68,0	82,0	2,1	30,6	4,5
	1,5	86,0	77,0	2,4	39,6	4,6
	1,5	48,0	25,0	2,8	33,8	7,0
	2,0	23,0	58,5	2,9	13,6	5,9
	3,0	28,6	35,7	4,2	23,0	8,0

дующего строения:



Как показано в работе [14], радикалы подобного типа не реагируют с  $\text{NO}^{\cdot}$ . Поэтому стехиометрический коэффициент реакции был принят равным единице.

Величина  $k_{\text{эксп}}$  связана с величиной  $k$  простым соотношением:  $k_{\text{эксп}} = k [\text{ДТБМХ}]_0$ . Ранее в работе [15] изучали присоединение  $\text{NO}^{\cdot}$ -радикалов по двойной связи стирола и  $\alpha$ -метилстирола. В результате присоединения образуется алкильный радикал, который легко вступает в реакцию с  $\text{NO}^{\cdot}$ , и поэтому стехиометрический коэффициент для этих реакций равен двум.

Температурная зависимость величины  $k$  (20–60°) показана на рис. 3 (кривые 1, 2). Выражения для  $k$  в общем виде для бензола и ПП соответственно следующие:

$$\lg k_{\text{эксп}} = (2,2 \pm 0,6) - (29,0 \pm 4,0)/2,3RT$$

$$\lg k_{\text{эксп}} = (4,2 \pm 0,6) - (46,0 \pm 4,0)/2,3RT$$

Величина  $\omega$ , измеренная в ПП (доля бензола в ПП ( $m_p/m_{\text{п.}}$ ) менее 0,004) в интервале температур 20–99°, описывается следующим уравнением

(рис. 3, кривая 3):

$$\lg(\omega) = (14,9 \pm 0,3) - (40,0 \pm 3,0) / 2,3 RT$$

В ПП реакция протекает медленнее, чем в растворе, как это видно из данных табл. 1 и рис. 2 и 3. В среде ПП между  $k_{\text{п}}$  и  $\omega$  наблюдается симбатность для диапазона значений  $\omega$  от 1 до  $4 \cdot 10^8$  рад/сек (рис. 4). При более высоких частотах вращения  $k$  не зависит от  $\omega$  и близка к величине  $k_{\text{ж}}$ . Эти результаты не противоречат модели анизотропной клетки для медленных бимолекулярных реакций [3]. Однако обращает на себя внимание тот факт, что изучаемая в растворе реакция протекает с очень низким стерическим фактором  $P_{\text{ж}}$ .

Действительно,  $P_{\text{ж}} = A_{\text{ж}}/z_0 = 1,6 \cdot 11^{-11}$ , где  $A_{\text{ж}}$  – экспериментально определенный предэкспоненциальный множитель, а величину фактора столкновений  $z_0$  в жидкой фазе приняли равной  $10^{13}$  сек $^{-1}$ . Скорость таких реакций может лимитироваться в полимерной матрице вращательной диффузией. В этом случае также должна наблюдаться корреляция между  $k$  и  $\omega$ . Теоретические модели химических реакций, лимитируемых вращательной диффузией, предложены в работах [16, 17].

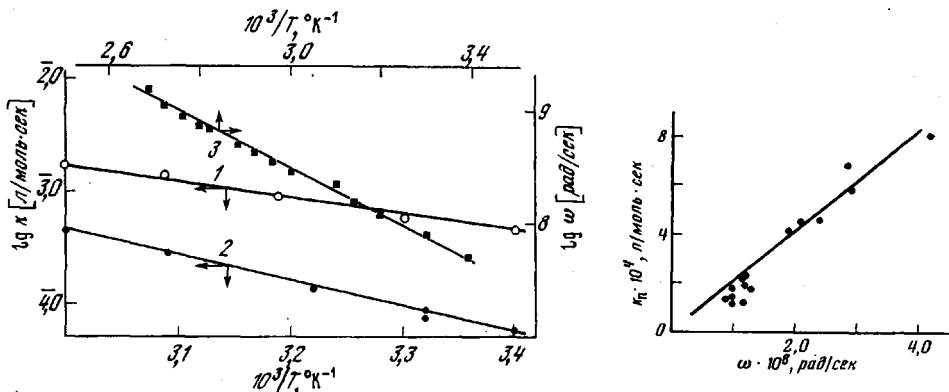


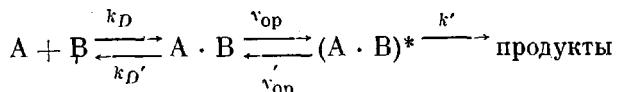
Рис. 3

Рис. 3. Температурный ход  $\lg k$  (1, 2) и зависимость  $\lg \omega$  от температуры (3): 1 – бензол, 2, 3 – ПП с  $m_p/m_{\text{п}} < 0,004$

Рис. 4. Зависимость  $k_{\text{п}}$  от  $\omega$ ; ПП, 28,5°

Рис. 4

Рассмотрим экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе и работах [1, 2], с точки зрения наиболее общей схемы бимолекулярной реакции в конденсированной фазе: реагенты за счет поступательной микродиффузии встречаются в одной клетке, образуя пару (A·B), и, вращаясь, образуют благоприятно ориентированную для реакции пару A·B и реагируют



Если лимитирующая стадия – первая, то тогда  $k \approx k_D$ . Из табл. 2 видно, что  $k$  на 9–11 порядков ниже  $k_D$ , т. е. поступательная микродиффузия не лимитирует ни одну из изученных ранее [1, 2] и в настоящей работе реакций. Поступательная макродиффузия исключена специально разработанной техникой приготовления образцов [1].

Следовательно, концентрация пар A·B близка к равновесной:  $[A \cdot B] = K_{(A \cdot B)}[A][B]$ , обычно  $K_{(A \cdot B)} \approx 1$  л/моль [18]. В жидкости, где частицы вращаются быстро, скорость их ориентации не является лимитирующей стадией.

Таблица 2

Сопоставление констант скоростей изученных реакций и констант вращательной и поступательной микродиффузии реагентов в ПП

Система	$k_{\text{п}}$	$k_D^*$	$P_{\text{ж}}$	$\frac{\tau}{\tau_{\text{вр}}}$	$\frac{\nu_{\text{вр}}}{\nu}$
	л/моль·сек	сек <sup>-1</sup>			
$\text{NO} + \text{ДТБЭХ}; m_p/m_n < 0,004; 30^\circ$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	1,4	$2,2 \cdot 10^{-4}$
$\text{NO} + 2,6\text{-ди-трет.бутилфенол}; m_p/m_n < 0,004; 30^\circ [2]$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	1,4	$1,7 \cdot 10^{-2}$
2,4,6-Три-трет.бутилфеноксил+гидро-пероксид ПП; $m_p/m_n = 0,02; 22^\circ [1]$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^7$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	8,4	$5,3 \cdot 10^2$

\* Величину  $k_D$  оценили по данным работы [1].

\*\*  $\nu_{\text{вр}} = \omega/2\pi$ .

дией для всех реакций, приведенных в табл. 2. Поэтому из кинетики реакций в жидкой фазе можно оценить долю благоприятно ориентированных пар:  $[(A \cdot B)^*]/[A \cdot B] = P_{\text{ж}}$  (табл. 2). В первом приближении считая, что влияние среды сводится только к торможению скорости вращения реагентов, можно допустить, что в полимере  $P_{\text{вр}} \approx P_{\text{ж}}$ , хотя не исключено, что из-за ориентирующего влияния полимерной матрицы  $P_{\text{вр}} < P_{\text{ж}}$  [3]. Тогда частота ориентации частиц  $\nu_{\text{ор}} = \nu_{\text{вр}} \cdot P_{\text{ж}}$ , где  $\nu_{\text{вр}} = \omega/2\pi$ . Если реакция протекает в кинетической области, то  $\nu_{\text{ор}} = \nu_{\text{вр}} \cdot P_{\text{ж}} \gg k/K_{\text{ак}}$ . Это условие выполняется для реакций отрыва [1, 2] с участием  $\text{NO}$  и  $\text{PhO}$  (табл. 2). Если реакция лимитируется вращательной диффузией, то тогда  $\nu_{\text{ор}} = \nu_{\text{вр}} \cdot P_{\text{ж}} \gg k/K_{\text{ак}}$ . Это условие выполняется для изученной в настоящей работе реакции присоединения  $\text{NO}$  к ДТБМХ (табл. 2).

С этим выводом хорошо согласуются и величины энергии активации реакции присоединения ( $46 \pm 4$ ) и вращения  $\text{NO}$  в ПП ( $40 \pm 3$  кДж/моль).

Причиной того, что реакция присоединения  $\text{NO}$  к ДТБМХ лимитируется в полимере вращением реагентов, является ее высокая стереоспецифичность и вытекающий отсюда чрезвычайно низкий ( $\sim 10^{-11}$ ) стерический фактор. Отрыв атома Н от  $\text{ROOH}$  и  $\text{PhOH}$  (табл. 2) идет с более высоким стерическим фактором ( $\sim 10^{-5} - 10^{-9}$ ), и поэтому эти реакции не лимитируются как поступательной, так и вращательной диффузией. Что касается зависимости константы скорости бимолекулярной реакции от молекулярной подвижности в полимерной матрице, то такая зависимость должна наблюдаться в любом случае: и когда скорость реакции лимитирует поступательная диффузия, и когда лимитирует вращательная диффузия, и когда реакция протекает в кинетической области. Для выбора между этими случаями необходимо знать  $k$ ,  $k_D$ ,  $\omega$  и  $P_{\text{ж}}$ , а также энергии активации химической реакции и вращения частиц в полимере.

Отделение Института  
химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 III 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. Griva, E. T. Denisov, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 1051, 1976.
2. А. П. Грива, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 232, 1343, 1977.
3. А. П. Грива, А. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 29, 309, 1978.
4. A. P. Griva, E. T. Denisov, J. Chem. kinet., 5, 869, 1973.
5. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 891.
6. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A11, 1812, 1969.
7. А. П. Грива, И. Р. Ахунов, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1190.
8. R. G. Quynn, J. L. Rilley, D. A. Young, H. D. Naether, J. Appl. Polymer Sci., 2, 166, 1959.
9. Р. Эбинген, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 355.
10. А. Н. Кузнецов, Метод спинового зонда, «Наука», 1976, стр. 210.
11. А. И. Малахов, Кандидатская диссертация, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1973, стр. 184.
12. В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., A10, 626, 1968.
13. A. N. Kuznetsov, A. M. Wasserman, A. I. Volkov, N. N. Korst, Chem. Phys. Letters, 12, 103, 1971.
14. Л. А. Калашников, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Ж. физ. химии, 43, 64, 1969.
15. Л. В. Рубан, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., A9, 1559, 1967.
16. K. Solc, W. H. Stockmayer, J. Chem. kinet., 5, 733, 1973.
17. A. I. Burshtein, B. I. Yakobson, Chem. Phys., 28, 415, 1978.
18. A. M. North, The Collision Theory of Chemical Reaction in Liquids, Wiley, 1964, p. 145.

---

### THE REACTION OF THE ADDITION OF NITROXYLIC RADICAL TO THE DOUBLE BOND OF METHYLENE QUINONE CONTROLLED BY ROTATIONAL DIFFUSION IN A POLYMERIC MATRIX

*Griva A. P., Denisova L. N., Denisov E. T.*

#### Summary

Using the ESR method the reaction kinetics of the connection of 2,2,6,6-tetramethyl-4-benzoiloxypiperidine-1-oxyl ( $>\text{NO}$ ) to the double bond of  $\alpha$ -methyl-2,6-di-tert.-butyl-methylene quinone in benzene ( $\lg (k_g) = (2.2 \pm 0.6) - (29.0 \pm 4.0)/2.3 RT$ ) and isotactic polypropylene ( $\lg (k_p) = (4.9 \pm 0.6) - (46.0 \pm 4.0)/2.3 RT$ ) is studied. There is correlation between the value  $k_p$  and the constant of rotational radical microdiffusion  $>\text{NO}$  (the latter is varied by the benzene additions in PP), which is close to a linear one in the cyclic frequency range:  $(1-4) \cdot 10^8$  rad/s. The dependence is caused by the fact that in a PP matrix the reaction rate is controlled by the rotational diffusion of reagents due to its high stereospecificity.

---