

УДК 541(515+64):539.199

**РОЛЬ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ГИБЕЛИ
ПЕРОКСИДНЫХ МАКРОРАДИКАЛОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Грива А. П., Денисова Л. Н.

Методом ЭПР изучена кинетика гибели пероксидных макрорадикалов изотактического полипропилена и влияние на процесс гибели добавок в матрицу полимера низкомолекулярных растворителей и гидропероксида трет-бутила. В этих же условиях изучена молекулярная подвижность нитроксильного радикала и проведено сопоставление бимолекулярной константы скорости встречи с константой гибели пероксидных макрорадикалов. Показано, что процесс гибели макрорадикалов определяется сегментальной подвижностью в сочетании с эстафетной передачей валентности. В эстафете важную роль играют низкомолекулярные радикалы.

Как отмечено в дискуссионной работе [1], константа скорости гибели пероксидных макрорадикалов в твердых полимерах не является элементарной константой их рекомбинации. Эта константа характеризует процесс миграции свободной валентности по полимерной матрице, который включает в себя физическую диффузию низкомолекулярных радикалов и макрорадикалов, сегментальную подвижность макроцепей, а также эстафетную передачу свободной валентности в результате химических превращений. К настоящему времени этот процесс исследован недостаточно для понимания его механизма.

В работах [2–4] показано, что введение низкомолекулярных растворителей и добавки низкомолекулярного гидропероксида кумила [5, 6] увеличивают скорость гибели пероксидных макрорадикалов RO_2 . Однако широкого исследования этого эффекта не проведено.

Цель настоящей работы – непосредственное измерение методом ЭПР константы скорости гибели пероксидных радикалов k_g в изотактическом ПП и выяснение причин изменения ее величины с введением в матрицу ПП низкомолекулярных растворителей (хлорбензола или додекана) и низкомолекулярного гидропероксида трет-бутила. Для этого в широком диапазоне изменения концентрации низкомолекулярных добавок проведено сопоставление величин k_g с константами поступательной и вращательной диффузии 2,2,6,6-тетра-метил-4-бензоилоксиперидин-1-оксила ($>\text{NO}$). Последние измерены в условиях кинетических опытов.

Использовали изотактический полипропилен с $M_w=5 \cdot 10^5$ и характеристической вязкостью $[\eta]_0=1,58$ при 408 К в декалине и степенью кристалличности $(56 \pm 4)\%$ [7]. Очистку ПП проводили по методике [8]. Хлорбензол и додекан очищали по методике [9]. Гидропероксид трет-бутила (ГПТ) перегоняли в вакууме (чистота $\sim 97\%$). Концентрацию ГПТ и высокомолекулярных гидропероксидных групп полимера ROOH определяли iodометрически. Окисление ПП проводили в токе кислорода при 365 К в присутствии перекиси бензоила с последующей экстракцией низкомолекулярных веществ этиловым спиртом.

Пероксидные радикалы и кинетику их гибели регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 при температуре 291 ± 2 К. Для этого через образец ПП, помещенный в резонатор радиоспектрометра, с помощью микрокапилляра продували озона-кислородную смесь. Поскольку озон ускоряет гибель RO_2 радикалов [10], кинетику их взаимодействия изучали в чистом кислороде после прекращения подачи озона. Время озонирования ~ 10 мин. Концентрацию озона в газовой фазе определяли спектрофотометрически в УФ-диапазоне. Коэффициент экстинкции принимали равным $\varepsilon = 3070$ л/моль·см при 225 нм [11]. Абсолютную концентрацию RO_2 определяли методом ЭПР, используя эталонные образцы Mn^{+2} в MgO и радикала $>\text{NO}$.

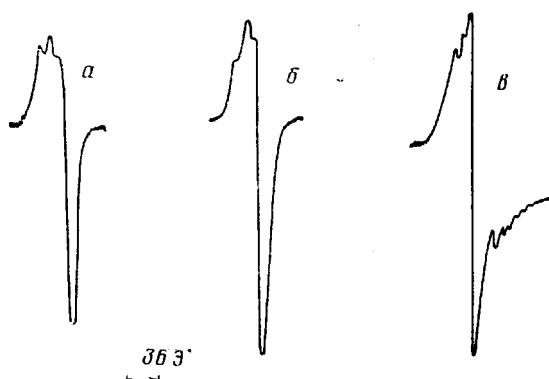


Рис. 1. Спектры ЭПР пероксидных радикалов, образующихся при озонировании ПП при отношении $m_p/m_n \approx 0$ (а, в) и 0,6 (б); а – окисленный ПП, $[ROOH]=0,05$ моль/л; б – окисленный ПП – додекан, $[ROOH]=0,3$ моль/л; в – неокисленный ПП – ГПТ, $[ГПТ]=0,7$ моль/л. Здесь и на рис. 4 и 5 $T=291$ К

Введение низкомолекулярных веществ в ПП и удаление из него остатков растворителей проводили по методике [12]. Величину отношения массы растворителей к массе ПП (m_p/m_n) определяли весовым методом. Все концентрации в работе пересчитаны на объем аморфной фазы ПП.

Частоту вращения радикала $>\text{NO}$ определяли по формуле $\nu=(2\pi t)^{-1} \text{ с}^{-1}$, а время корреляции τ – в отсутствие обменного взаимодействия методами, описанными в работе [13]. Величину бимолекулярной константы скорости первых встреч радикалов $>\text{NO}(k_D)$ рассчитывали, используя данные работы [7].

Спектр ЭПР, регистрируемый при озонировании как неокисленного, так и окисленного ПП, не содержащего низкомолекулярных добавок, представляет собой типичный для пероксидных макрорадикалов анизотропный синглет (рис. 1, а). Аналогичный спектр радикалов RO_2 ПП наблюдали в работе [2] при их генерации УФ-светом. Кинетика гибели радикалов RO_2 в таких образцах, в координатах уравнения второго порядка представлена на рис. 2. Она имеет характерный для реакции гибели пероксидных макрорадикалов вид: быстрый нелинейный участок, после которого наблюдается квадратичный закон гибели (линейность сохраняется до больших глубин превращений (~80%)). Подобные кинетические кривые описаны в работе [14], и их вид достаточно подробно обсужден в литературе [1, 15].

Добавки растворителей в ПП практически не изменяют форму спектра и только при величинах $m_p/m_n > 0,4$ наблюдаются незначительные изменения (рис. 1, б), связанные, по-видимому, с увеличением молекулярной подвижности в системе. Нелинейный участок на кинетической кривой в таких образцах исчезает (рис. 2).

При значительных добавках ГПТ (~0,7 моль/л) спектр ЭПР представляет собой, вероятно, суперпозицию спектра, характерного для пероксидных макрорадикалов, и спектра низкомолекулярных пероксидных радикалов gO_2 (рис. 1, в). Этот вывод согласуется с данными работы [16], где показано, что озон легко вступает в реакцию с гидропероксидом кумила, в результате которой образуются радикалы gO_2 . Нелинейный участок на кинетической кривой гибели радикалов RO_2 в образцах, содержащих ГПТ, также не наблюдается (рис. 2).

Величину константы скорости гибели радикалов k_4 во всех опытах определяли как угловой коэффициент линейного участка кинетической кривой в соответствии с уравнением $-d[\text{RO}_2]/dt=k_4[\text{RO}_2]^2$.

Корреляция между величинами k_6 , k_D и ν в системе окисленный ПП – растворитель. Молекулярную подвижность в образцах ПП увеличивали, внедряя хлорбензол или додекан в матрицу ПП.

На рис. 3 показано, как увеличивается частота вращения радикала $>\text{NO}$ в окисленном ($[ROOH]=0,3$ моль/л) ПП в зависимости от содержания в нем растворителей. Видно, что хлорбензол сильнее увеличивает молекулярную подвижность, чем те же количества додекана.

**Экспериментальные значения величины k_6 , v и k_D в системе
окисленный ПП – растворитель
([ROOH]=0,3 моль/л)**

k_6 л/моль·с	$v \cdot 10^{-7}$ с ⁻¹	$k_D \cdot 10^{-7}$, л/моль·с	$[RO_2]_0 \cdot 10^5$ МОЛЬ/Л	$[O_2] \cdot 10^5$ МОЛЬ/Л	k_6 л/моль·с	$v \cdot 10^{-7}$ с ⁻¹	$k_D \cdot 10^{-7}$, л/моль·с	$[RO_2]_0 \cdot 10^5$ МОЛЬ/Л	$[O_2] \cdot 10^5$ МОЛЬ/Л
ПП (без добавок растворителей)					ПП – додекан				
6,5	0,8	0,2	46	3,8	1200	4,0	1,0	4,9	5,4
7,2	0,8	0,2	36	5,9	1500	7,5	2,5	4,1	5,8
7,9	0,8	0,2	26	13	1400	8,5	2,7	8,5	8,0
ПП – хлорбензол					1900	16	5,3	6,6	8,3
21	1,2	0,3	16	5,9	2300	24	7,9	4,8	5,4
28	2,0	0,5	14	4,5	2400	32	10,8	5,6	5,0
1300	7,0	2,3	5,5	5,8	2800	36	12	8,3	7,5
2100	25	8,2	4,0	5,9					

* Начальная концентрация пероксидных радикалов.

Измерив в идентичных образцах величины k_6 , мы получили корреляцию между величиной k_6 и характеристиками вращательной и поступательной диффузии $>\text{NO}$ радикала (v и k_D). Экспериментальные данные представлены в таблице и на рис. 4. Видно, что величина k_6 определяется молекулярной подвижностью и не зависит от вида растворителя. Однако в отличие от медленных реакций радикального отрыва [17], в области медленных движений наблюдается резкое увеличение величины k_6 с ростом молекулярной подвижности.

Из таблицы и рис. 4 видно, что величина бимолекулярной константы скорости встречи радикалов $>\text{NO}$ на пять–шесть порядков больше величины k_6 . Следовательно, поступательная диффузия низкомолекулярных радикалов не может лимитировать процесс гибели радикалов RO_2 . С другой стороны, поступательная диффузия макрорадикалов настолько медленна, что не может обеспечить наблюдаемые величины k_6 [14].

В работах [18, 19] показано, что вращательная подвижность радикала–зонда ($>\text{NO}$) определяется интенсивностью сегментальных движений в аморфной части линейных и слабоструктурированных полимеров и зависит от величины свободного объема и характера его распределения. Таким образом, чем больше сегментальная подвижность, тем больше величина k_6 . Но чисто сегментальная подвижность не может привести к гибели далеко расположенных радикалов, поэтому механизм гибели RO_2 радикалов, учитывающий сегментальную подвижность в сочетании с эстафетной передачей свободной валентности $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\cdot$; $\text{R}^\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{RH} + \text{R}^\cdot$ рассмотренный в работе [20], несомненно, играет важную роль в реальном процессе гибели радикалов RO_2 .

Ранее в работе [3] было показано резкое возрастание величины k_6 для радикалов RO_2 полистирола при малых добавках бензола в матрицу ПС. Сопоставить наши данные с данными работы [4] невозможно из-за отсутствия в последней абсолютных значений констант и частот.

Зависимость величины k_6 от содержания в не окисленном ПП низкомолекулярного гидропероксида *трем*-бутила. В работе [5] показано, что введение низкомолекулярного гидропероксида кумила в окисляющийся полимер снижает скорость его окисления вследствие роста величины k_6 . Этот факт подтвердили в настоящей работе прямыми измерениями величины k_6 методом ЭПР в системе ПП – ГПТ.

Из рис. 5 видно, что величина k_6 возрастает, причем при $[\text{ГПТ}] \geq 0,07$ моль/л почти линейно. Сегментальная подвижность в условиях этих опытов не изменялась ($v = (1,0-1,3) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $k_D = (2,1-2,3) \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$). Рост величины k_6 (максимальное значение $k_6 = 850 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$), по-видимому, связан с наличием в системе низкомолекулярных радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$.

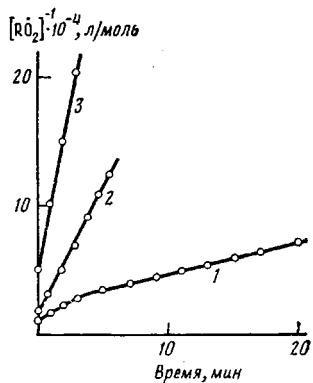


Рис. 2

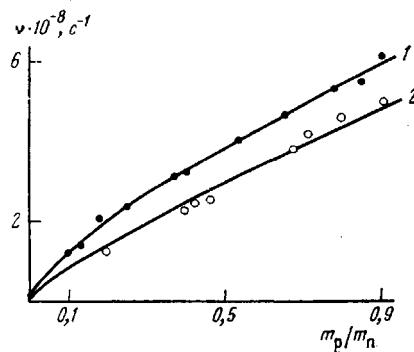


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые гибели пероксидных радикалов в системах а (1), б (2) и в (3) (см. рис. 1)

Рис. 3. Зависимость частоты вращения нитроксильного радикала в окисленном ПП ($[ROOH]=0,3$ моль/л) от содержания в образце хлорбензола (1) и додекана (2)

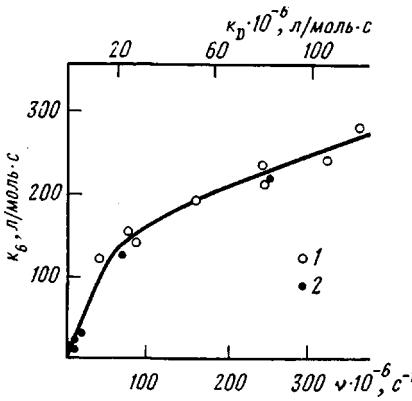


Рис. 4

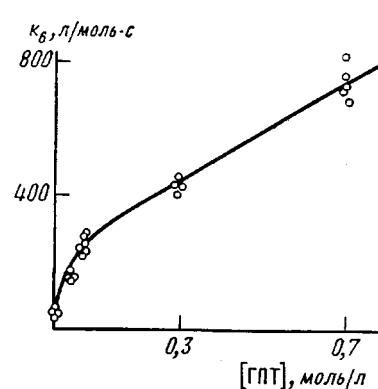


Рис. 5

Рис. 4. Корреляция между величиной k_d и частотами вращательной и поступательной диффузии радикала $>\text{NO}$, в системе ПП – хлорбензол (1) и ПП – додекан (2)

Рис. 5. Зависимость величины k_d в неокисленном ПП от содержания в нем низкомолекулярного гидроопероксида трет-бутила. $[RO_2]_0 = (1,0-2,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[O_3] = (2,0-9,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л

Эти радикалы обладают высоким коэффициентом диффузии (для них $k_d > 2 \cdot 10^6$ л/моль·с, поскольку их объем меньше объема $>\text{NO}$ радикалов), а это приводит к увеличению скорости перемещения свободной валентности и, следовательно, скорости гибели RO_2 . С другой стороны, значение k_d для этих радикалов в жидкой фазе при 303 К также велико 10^3-10^4 л/моль·с [21] в зависимости от растворителя. Поэтому наличие в системе радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$ может привести и к увеличению брутто-константы скорости гибели радикалов RO_2 .

Механизм гибели RO_2 радикалов с участием rO_2 радикалов рассмотрен в работе [22], где теоретически показано, что скорость гибели в этом случае прямо пропорциональна концентрации низкомолекулярных веществ в полимере. Наш эксперимент (для $[\text{ГПТ}] \geq 0,07$ моль/л) согласуется с этим выводом (рис. 5).

Влияние на величину k_d степени окисления ПП. При инициировании радикалов RO_2 озоном в ПП различной степени окисления наблюдали уменьшение величины k_d с ростом $[\text{ROOH}]$ от величины 60 л/моль·с в неокисленном ПП до 7 л/моль·с при $[\text{ROOH}] = 0,3$ моль/л. Увеличение времени озонирования окисленных образцов в 2 раза (до 20 мин) не скрывалось на величине k_d .

В работе [14] при фотоинициировании RO_2 в ПП факт падения величины k_b с ростом $[\text{ROOH}]$ наблюдали ранее. Показано, что эффект не связан с уменьшением молекулярной подвижности в системе и является следствием взаимодействия низкомолекулярных радикалов с ROOH , в результате которого образуются менее активные макрорадикалы. Кроме этого, в работе [23] наблюдали зависимость величины k_b от способа и длительности фотоинициирования RO_2 .

Приведенные данные указывают на сложность системы, связанную, по-видимому, с неоднородностью полимера.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные подтверждают бимолекулярный закон гибели RO_2 в ПП [1] при температурах выше температуры стеклования. Процесс, приводящий к гибели RO_2 , состоит из совокупности многих составляющих. Наиболее важные из них — интенсивность сегментальных движений в сочетании с эстафетной передачей свободной валентности и участие в «эстафете» не только макрорадикалов, но и низкомолекулярных радикалов. Последние могут появляться в системе при распаде макрорадикалов [24], либо при протекании реакций макрорадикалов с низкомолекулярными продуктами окисления.

Зависимость величины k_b от интенсивности молекулярных движений, полученная нами в широком диапазоне частот v и k_b , также свидетельствует о наличии не менее двух механизмов гибели радикалов RO_2 . Об этом свидетельствует два почти линейных участка с разными наклонами (рис. 4) и резкий переход между ними. Вероятно, в области малой сегментальной подвижности главную роль в передаче валентности играют низкомолекулярные радикалы.

Авторы благодарят Е. Т. Денисова за обсуждение результатов работы и постоянное внимание к ней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 189.
2. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 5, с. 1164.
3. Воскерчян Г. П., Лебедев Я. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 6, с. 1378.
4. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 447.
5. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 887.
6. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 145.
7. Грива А. П., Крисюк Б. Э. Журн. физ. химии, 1985, т. 59, № 7, с. 1624.
8. Полипропилен/Под ред. Пилиповского В. Н., Ярцева Н. К. Л.: Химия, 1967, с. 64.
9. Griva A. P., Denisov E. T. Internat. J. Chem. Kin., 1973, v. 5, № 5, p. 869.
10. Комиссаров В. Д., Галимова Л. Г., Комиссарова И. Н., Шерешовец В. В., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 6, с. 1350.
11. De More W. B., Raper O. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 2, p. 412.
12. Грива А. П., Ахунов Н. Р., Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 5, с. 1190.
13. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. И., Лившиц В. А., Наземец Н. С. Атлас спектра ЭПР спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977, с. 160.
14. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 265.
15. Butiagin P. Ju. Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, № 1, p. 57.
16. Шерешовец В. В., Комиссаров В. Д., Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 11, с. 2482.
17. Денисов Е. Т., Грива А. П. Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 10, с. 2417.
18. Пудов В. С., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 130.
19. Törmälä P. Европ. Polymer J., 1974, v. 10, № 6, p. 519.
20. Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 9, с. 714.
21. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 712.
22. Пудов В. С. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 9, с. 714.
23. Македонов Ю. В., Марголин А. Л., Рапопорт Н. Я., Шибряева Л. С. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 7, с. 1380.
24. Иванченко П. А., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1622.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
7.V.1985

**THE ROLE OF SEGMENTAL MOBILITY AND LOW-MOLECULAR
RADICALS IN TERMINATION OF PEROXIDE MACRORADICALS
OF POLYPROPYLENE**

Griva A. P., Denisova L. N.

S u m m a r y

The kinetics of termination of peroxide macroradicals of isotactic polypropylene and the effect on this process of low-molecular solvents and *tert*-butyl peroxide additives into the polymer matrix have been studied by ESR method. In the same conditions the molecular mobility of the nitroxyl radical was studied and its rotation frequency and the bimolecular rate constant of contacts were compared with the rate constant of the peroxide macroradicals termination. The dependence of the last process on the segmental mobility in combination with the valency «relay-race» transfer proceeding with participation of low-molecular radicals was shown.