ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII 1986 № 6

УДК 541(515+64):539.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ПРОДУКТАХ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

Радциг В. А.

На основании анализа спектров ЭПР установлена структура свободных радикалов, образующихся при механической деструкции поли-4-метилпентена-1. Идентифицированы радикалы со свободной валентностью, локализованной на третичных атомах углерода основной цепи и боковой группы. Радикалы первого типа имеют различные конформации в кристаллической и аморфной фазах полимера. Среди продуктов низкотемпературной механической деструкции поли-4-метилпентена-1-обнаружены низкомолекулярные углеводороды (метан и другие).

Механическая обработка полимеров сопровождается разрывом макромолекул и образованием свободных радикалов [1]. В данном сообщении приведены результаты исследования механохимических процессов, протекающих при деструкции поли-4-метилпентена-1 (ПМП).

Гранулированный ПМП фирмы «Монтэдисон» (Италия) $[\eta]=1{,}62$ см^3/г в тетралине при 408 К, плотность полимера 0,83 см^3/г, т. пл.=508 К, перед использованием переосаждали из кипящего *м*-ксилола этанолом с последующей отмывкой антиоксиданта в аппарате Сокслета смесью бензола с этанолом.

0,2 г порошка полимера загружали в ампулу с кварцевыми шарами. Механическую обработку проводили при 77 К в атмосфере He (10^4 Па) на эксцентриковой вибромельнице [2]. Интенсивность подвода механической энергии к рабочему сосуду составляла ~2 Вт (определено по скорости разогрева ампулы).

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-20, частота модуляции магнитного поля 100 кГц, максимальная мощность в резонаторе прибора ~300 мВт. Облучение образцов полимера проводили на источнике ^{60}Co при 77 К дозой ~5 Мрад (мощность дозы 5 Мрад/ч) в специальных ампулах, не дающих сигнала ЭПР при радиолизе.

Схема опытов и установка для анализа количества и состава низкомолекулярных соединений, образующихся в результате механической обработки ПМП, в общих чертах аналогична использованной в работе [3]. С целью избавления от следов растворенных низкомолекулярных соединений полимер подвергали предварительной механической обработке с последующим разогревом до 370 К и удалением выделяющихся продуктов. Такой метод позволяет эффективно очистить полимер от растворенных в нем соединений [3]. Анализ состава образующихся низкомолекулярных продуктов проводили масс-спектрометрически с использованием монополярного анализатора парциальных давлений (АПДМ-2).

Механическая обработка ПМП при 77 К в инертной атмосфере (образец 1) сопровождается образованием свободных радикалов. Кинетическая кривая накопления макрорадикалов имеет линейный начальный участок роста числа центров (w_0 — скорость инициирования, равная $2{,}3\cdot10^{15}$ г$^{-1}\cdot$с$^{-1}$) с последующим выходом на стационарный уровень ($[P_{ст}^{\cdot}]=2\cdot10^{18}$ г$^{-1}$). Скорость инициирования остается неизменной и на стационарном участке. Такой характер накопления макрорадикалов обусловлен образованием и гибелью парамагнитных центров в процессе пластического деформирования полимерного материала при механической обработке [4].

При разогреве полимера (90 мин механической обработки при 77 К в атмосфере He, w_0 в этом опыте составляла $0{,}5\cdot10^{15}$ рад/г·с, $[P_{ст}^{\cdot}]=2\cdot10^{18}$ г$^{-1}$) в газовой фазе обнаружены низкомолекулярные углеводороды, как насыщенные, так и ненасыщенные (таблица). При низкой температуре зарегистрировано выделение молекул метана, а при повышении температуры — соединений с большой молекулярной массой.

Эти данные указывают на то, что по крайней мере часть низкомолеку-

лярных соединений образуется непосредственно в процессе механической обработки полимера уже при 77 К. Подобные процессы образования низкомолекулярных продуктов зарегистрированы и для других полимеров (ПЭ, ПФМ, ПТФЭ). В работе [5] образование H_2 и CH_4 зафиксировано в процессе механической обработки полимеров силоксанового ряда и высказано предположение, что эти вещества являются продуктами распада «горячих» макрорадикалов, образующихся при разрыве полимерной цепи.

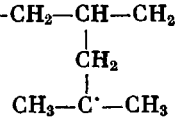
На рисунке показан спектр ЭПР макрорадикалов, образующихся при механической обработке ПМП при 77 К. Он состоит из восьми компонент СТС с соотношением интенсивностей, близким к биномиальному (1 : 7 : 21 : : 35 : 35 . . .), и имеет ширину 168 Э (измерено между точками максимального наклона крайних компонент). При увеличении длительности механообработки регистрируемая форма сигнала ЭПР радикалов изменяется незначительно.

При прогреве образца полимера, подвергнутого механической обработке, до 200 К форма спектра ЭПР свободных радикалов изменяется (рисунок, спектр *2*) при сохранении концентрации парамагнитных центров. После выдерживания образца в течение 20 ч при 200 К интенсивность восьмилинейного спектра уменьшается в 3—4 раза и появляется новый сигнал — квадруплет с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 и расщеплением между компонентами СТС 30 Э. Радикалы, имеющие спектры ЭПР из восьми и четырех компонент СТС различаются по своим релаксационным характеристикам (сигнал первого типа насыщается при большем уровне СВЧ-мощности).

После разогрева до 300 К в образце регистрируются линии, принадлежащие как квадруплету, так и восьмилинейному спектру. При регистрации при 77 и 300 К форма спектров ЭПР практически одинакова. Выдерживание образца при 300 К в течение 1 сут приводит к уменьшению концентрации парамагнитных центров в ~10 раз. Спектр ЭПР при этом превращается в сигнал триплетного типа шириной 38 Э (рисунок, спектр *3*).

В отличие от механической деструкции полимеров, когда первичным актом является разрыв макромолекул с образованием «концевых» свободных радикалов, при радиолизе протекают в основном разрывы С—Н-, но не С—С-связей. Сопоставление спектров ЭПР радикалов, образующихся при радиолизе и механодеструкции, позволяет получить дополнительные сведения о структуре возникающих центров. После радиолиза ПМП при 77 К в образце стабилизируются радикалы, спектр ЭПР которых состоит из восьми компонент СТС с биномиальным соотношением интенсивностей и шириной ~168 Э [6, 7].

Спектр ЭПР из восьми компонент СТС с ΔH=24 Э и биномиальным соотношением интенсивностей, возникающий как после механообработки, так и после радиолиза ПМП, можно отнести радикалу со свободной валентностью на третичном атоме углерода боковой группы полимера

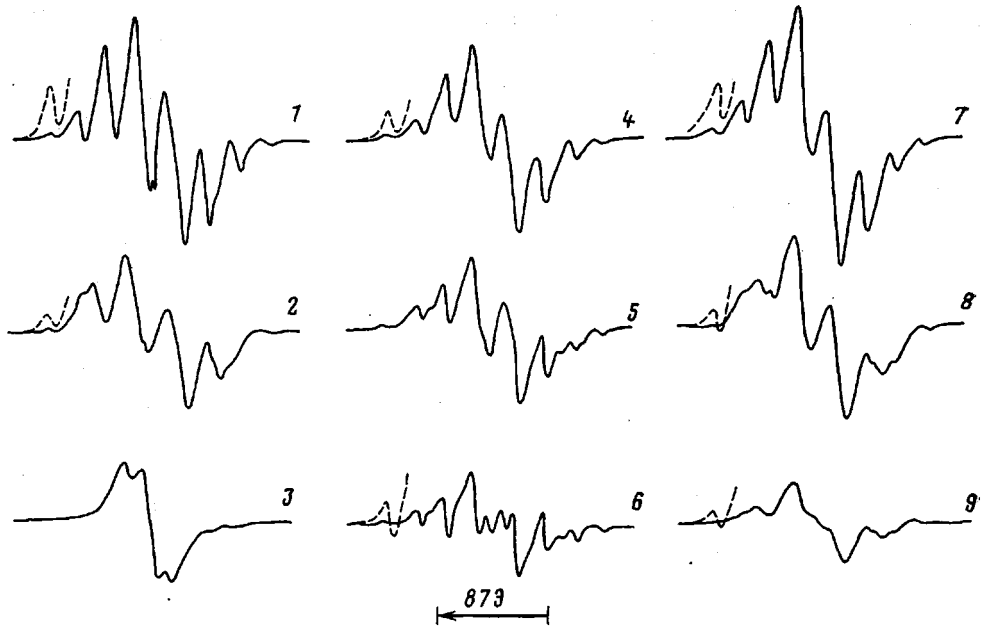


В радикале такого типа величина расщепле-

Состав и содержание низкомолекулярных соединений, выделяющихся при разогреве образца ПМП, механоактивированного при 77 К

Температура прогрева, К	Состав	$[N]\cdot 10^{-17}$, $г^{-1}$
230	Метан	2
	Пропан, пропилен, изобутилен	10
275	Изобутилен, изобутан, более тяжелые углеводороды	5
373	Углеводороды, содержащие больше четырех атомов углерода, в том числе кислородсодержащие	7

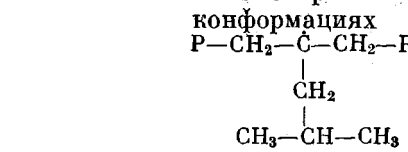
Примечание. Время прогрева при определенной температуре составляло 60 мин, причем основное количество продуктов выделялось в первые 20 мин.



Спектры ЭПР свободных радикалов в ПМП, полученных при различных условиях обработки образцов: *1* – 90 мин механической обработки при 77 К, *2* – прогрев образца *1* в течение 20 ч при 200 К, *3* – прогрев образца *1* в течение 5 мин при 350 К, *4* – облучение исходного полимера, *5* – прогрев образца *4* в течение 15 ч при 200 К, *6* – прогрев образца *4* в течение 5 мин при 300 К, *7* – облучение механоактивированного образца, *8* – прогрев образца *7* в течение 15 ч при 200 К, *9* – прогрев образца *7* в течение 10 мин при 300 К. Температура регистрации спектров 77 К

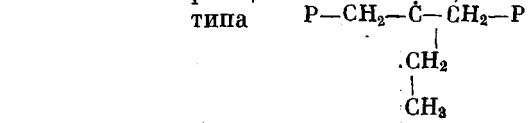
ния на протонах свободновращающихся CH_3-групп составляет ~24 Э [1]. Конформация метиленовой группы в радикалах такого типа обычно характеризуется углом $\varphi=0-30°$ [1] (φ – угол между осью орбиты неспаренного электрона и проекцией связи $C_\beta-C_\gamma$ на плоскость, перпендикулярную $C_\alpha-C_\beta$-связи). Если $\varphi=15°$, то $a_H(CH_2\text{-}1)=22$ Э, $a_H(CH_2\text{-}2)=0$ Э, и спектр ЭПР такого радикала будет состоять из восьми компонент СТС с биномиальным соотношением интенсивностей и шириной, близкой к 168 Э.

Спектр из восьми компонент СТС шириной 168 Э при определенных конформациях CH_2-групп может также принадлежать радикалу

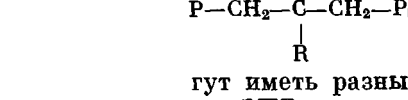


однако соотношение интенсивностей в этом случае должно отличаться от биномиального (1 : 3 : 5 : 7 : 7 : 5 : 3 : 1).

При радиолизе кристаллического ПМП «квадруплетный» сигнал ЭПР не наблюдали [6, 7]. В то же время сходный спектр ЭПР (квадруплет с расщеплением 30 Э) был зарегистрирован для радикала «серединного» типа



в аморфном полибутене-1 [8]. В работе [8] было установлено, что радикалы одинакового химического строения со свободной валентностью в «середине» полимерной цепи, типа



(где $R=CH_3$ для ПП и CH_2-CH_3 для полибутена-1) могут иметь разные конформации и, следовательно, различающиеся спектры ЭПР, в зависимости от того, в кристаллической или аморфной фазе

полимера они стабилизированы. Механическая обработка сопровождается аморфизацией полимеров и радикалы «серединного» типа в этом случае имеют конформацию, характерную для аморфной фазы данного полимера.

Были сопоставлены спектры ЭПР радикалов, образующихся при радиолизе двух образцов ПМП — исходного (образец 2) и подвергнутого механической обработке в течение 2 ч при 77 К (образец 3). Время механической обработки полимера было выбрано из условия, чтобы концентрация образующихся при этом радикалов достигла стационарного значения. До облучения образец 3 не разогревали выше 77 К.

Концентрация радикалов в обоих образцах после облучения составляла $1 \cdot 10^{19}$ г$^{-1}$. Это в ~5 раз больше концентрации радикалов, образовавшихся при механической обработке образца 3. Спектры ЭПР парамагнитных центров в образце 2 практически не отличались от приведенных в работах [6, 7], и они даны лишь для сравнения с результатами, полученными для образца 3.

После облучения спектры ЭПР образцов 2 и 3 близки по форме (рисунок, спектры *4*, *7*). При прогреве до 200 К концентрация парамагнитных центров в обоих образцах уменьшается не более чем на 20%. Изменения формы спектра ЭПР для образца 2 незначительны. В образце 3 амплитуда сигнала из восьми компонент СТС уменьшается в 3—4 раза и нарастает интенсивность нового сигнала — квадруплета с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 и расщеплением между компонентами СТС 30 Э.

Таким образом, форма спектра ЭПР облученного ПМП зависит от того, в каком состоянии — аморфном или кристаллическом находится полимер. Квадруплетный сигнал, возникающий при прогреве как облученного, так и механоактивированного полимера, можно отнести к радикалам со свободной валентностью на третичном атоме углерода основной цепи типа Б. Аналогичный сигнал наблюдается для радикала сходной структуры в аморфном полибутене-1 [8]. Все три β-CH_2-группы в радикале имеют примерно одинаковые конформации с $\varphi=20°$. При этом расщепление на одном протоне метиленовой группы составляет ~30 Э, а на втором не превышает нескольких эрстед.

При разогреве исходного облученного ПМП (образец 2) до 300 К в нем стабилизируются радикалы, спектр ЭПР которых приведен на рисунке (спектр *6*). На основании изложенного можно предположить, что в кристаллической фазе полимера стабилизируются радикалы типа Б, имеющие, однако, другую конформацию.

При механической обработке ПМП в результате разрывов макромолекул должны образовываться радикалы «концевых» типов:

$$\begin{array}{l} P-CH_2-\dot{C}H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array}$$

и $\dot{C}H_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-P$, но зарегистрировать сигналы ЭПР этих радикалов не удалось. В ходе механической обработки полимера уже при низких температурах оба радикала превращаются в более устойчивые центры со свободной валентностью на третичном атоме углерода. При этом более выгодным оказывается отрыв атома водорода от боковой группы. Возможно, это обусловлено влиянием стерического фактора, когда объемистые заместители экранируют атомы Н основной цепи.

При повышении температуры до 200 К происходит превращение радикалов типа А в парамагнитные центры со свободной валентностью на третичном атоме углерода основной цепи. Однако данная реакция не протекает до конца. При прогреве до 300 К и в ходе последующей гибели радикалов соотношение концентраций этих типов центров остается примерно постоянным. По-видимому, между двумя типами близких по своим химическим свойствам радикалов возможны взаимопревращения А⇄Б.

Радикалы, спектр ЭПР которых представляет собой плохоразрешенный триплет (рисунок, спектр *3*), являются центрами аллильного типа. Их устойчивость выше, чем радикалов алкильного типа.

В заключение автор благодарит Л. Л. Ясину за предоставление образцов ПМП и Н. Л. Сухова за их облучение.

Литература

1. *Бутягин П. Ю., Дубинская А. М., Радциг В. А.* Успехи химии, 1968, т. 38, № 4, с. 593.
2. *Абагян Г. В., Бутягин П. Ю.* Биофизика, 1964, т. 9, № 2, с. 180.
3. *Бутягин Г. П., Бутягин П. Ю., Шляпинтох В. Я.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 165.
4. *Радциг В. А., Дубинская А. М.* В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе: Илим, 1974, с. 218.
5. *Дубинская А. М., Стрелецкий А. Н.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1924.
6. *Goodhead D. T.* J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 6, p. 999.
7. *Pinkerton D. M., Whelan D. J.* Australian J. Chem., 1970, v. 23, № 2, p. 391.
8. *Радциг В. А.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 154.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24.X.1984

FREE RADICALS IN PRODUCTS OF MECHANICAL DEGRADATION OF POLY-4-METHYLPENTENE-1

Radtsig V. A.

Summary

The structure of free radicals being formed during mechanical degradation of poly-4-methylpentene-1 has been established from analysis of ESR spectra. The radicals having the free valency localized on tertiary carbon atoms of the main chain and side group were identified. The radicals of this type have various conformations in crystalline and amorphous phases of a polymer. Among the products of low-temperature mechanical degradation of poly-4-methylpentene-1 the low-molecular hydrocarbons (methane and others) were found.