

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАДИКАЛОВ С ПОЛИИЗОПРЕНОМ
И ПОЛИДИМИЛБУТАДИЕНОМ МЕТОДОМ СПИНОВОЙ
ЛОВУШКИ**

Голубев В. Б., Мун Г. А., Зубов В. П.

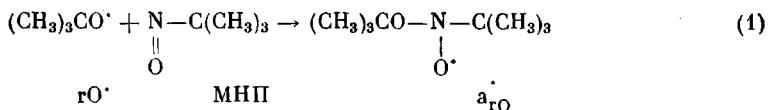
Реакции радикалов с макромолекулами каучуков, содержащими двойные связи и подвижные атомы водорода, имеют большое значение в процессах получения привитых и ударопрочных полимеров. Однако до сих пор прямых методов исследования механизма и кинетики таких реакций не существовало. В последние годы для кинетического исследования radicalных процессов применяется метод спиновой ловушки [1], позволяющий фиксировать активные короткоживущие радикалы в виде так называемых спиновых аддуктов, обладающих относительно высокой стабильностью и характерным спектром ЭПР. В настоящей работе этот метод впервые применен для исследования реакций низкомолекулярных радикалов с полимерами — полиизопреном и полидиметилбутадиеном (ПДМБД).

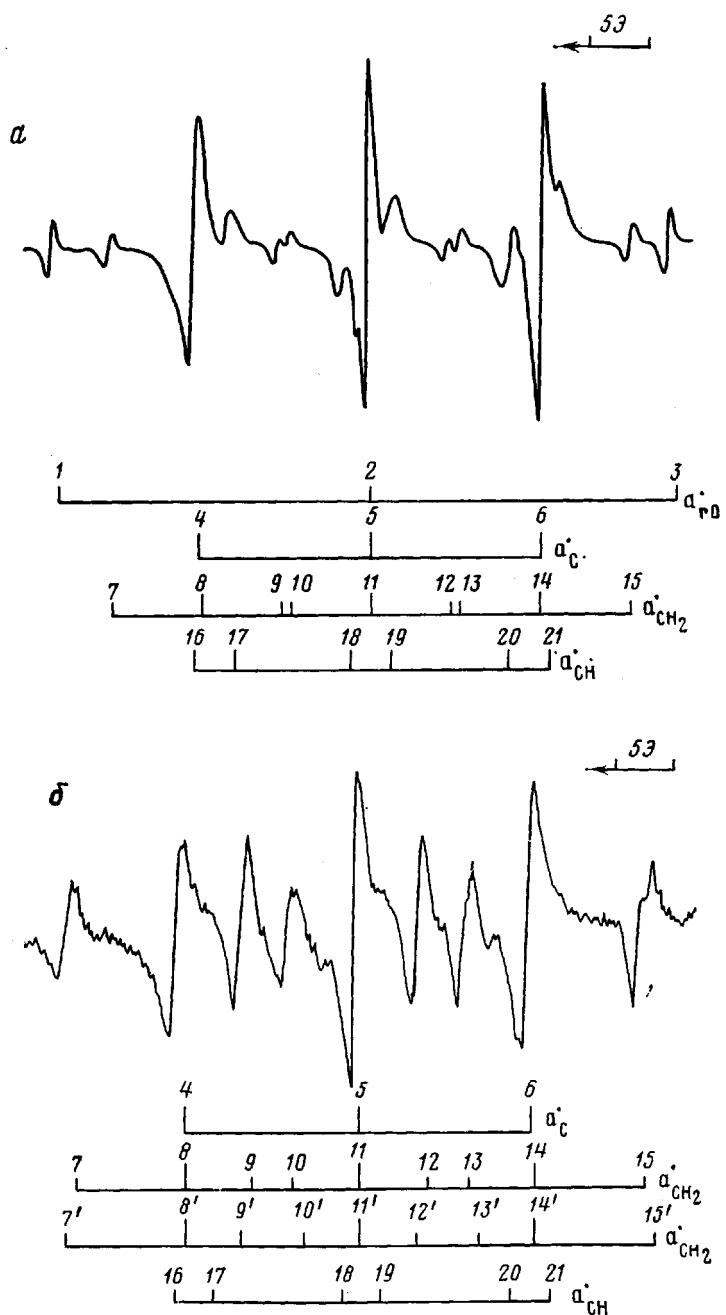
В качестве спиновой ловушки использовали 2-метил-2-нитрозопропан (МНП), способный к быстрому захвату короткоживущих радикалов с образованием нитроксильных радикалов — спиновых аддуктов. Спектр ЭПР этих аддуктов зависит от природы захваченного радикала, что дает возможность идентифицировать активные радикалы. Стабильность спиновых аддуктов позволяет по изменению интегральной интенсивности соответствующих компонент спектра ЭПР наблюдавшей системы определять относительную скорость накопления аддуктов и получать таким образом различные кинетические характеристики исследуемого radicalного процесса [2, 3].

Все операции с растворами МНП проводили при освещении слабым зеленым светом (светофильтр ЗС-2) во избежание фотолиза МНП [1]. Полиизопрен с $M=800\,000$ содержал 95% цис-звеньев. ПДМБД получали эмульсионной полимеризацией 2,3-диметилбутадиена-1,3 при 50°. Полимеры очищали многократным переосаждением из бензола в ацетон. Все компоненты реакционной смеси переносили в ампулы, предназначенные для регистрации спектров ЭПР, и дегазировали. Исследуемые реакции проводили непосредственно в резонаторе радиоспектрометра.

Циклогексилоксикарбоксильный, α -цианизопропильный и трет-бутоксильный радикалы получали термолизом соответствующих инициаторов — дициклогексилпероксидикарбоната (25°), ДАК (35°), ди-трет-бутилпероксалата (ДТБП), 25°. Для инициирования реакций трет-бутильным радикалом использовали фотолиз красным светом растворов МНП, который при этом распадался на радикал $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\cdot$ и оксид азота, выполняя тем самым две функции одновременно — фотоинициатора и спиновой ловушки [2]. Расчет концентраций спиновых аддуктов проводили путем двойного графического интегрирования спектров ЭПР. Точность полученных в данной работе абсолютных значений кинетических констант определяется в основном точностью константы скорости конкурирующей реакции, выбранной в качестве эталона. Относительная погрешность наших измерений составляет ~30%.

Трет-бутоксильный радикал rO^\cdot , возникающий при термолизе инициатора ДТБП, в присутствии МНП захватывается спиновой ловушкой с образованием малостабильного при 25° спинового аддукта a_{rO}^\cdot , обладающего характерным спектром ЭПР (триплет с $A_N=27,2$ Э и $g=2,0057$)



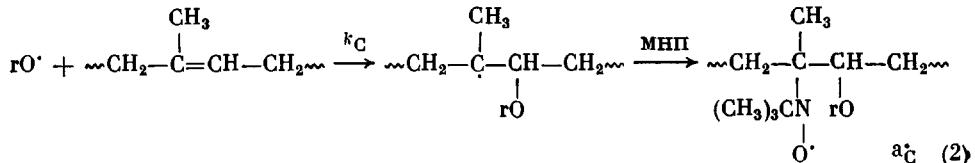


Спектр ЭПР аддуктов МНП с макрорадикалами, образующимися при реакции трет-бутилсilyльного радикала с полизопреном (*a*) и ПДМБД (*b*). *a*: [МНП]=0,3, [ДТБП]=0,0013 моль/л; [полизопрен]=12 вес.%;
б: [МНП]=0,04, [ДТБП]=0,0013 моль/л; [ПДМБ]=10 вес.%

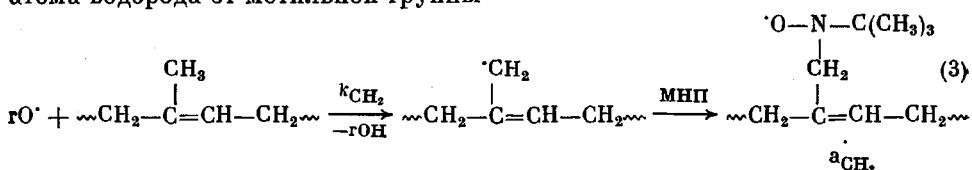
При введении полизопрена (12% по весу) в бензольный раствор ДТБП и ловушки в спектре ЭПР появляются компоненты, связанные с образованием аддуктов МНП с макрорадикалами полимера (рисунок).

Интенсивный триплет (компоненты 4, 5, 6 с $A_N=15,2 \text{ Гц}$) дает аддукт ас ловушки с полимерным радикалом, имеющим неспаренный электрон на третичном атоме углерода. Такой макрорадикал в рассматриваемой системе может образоваться только в результате присоединения инициирую-

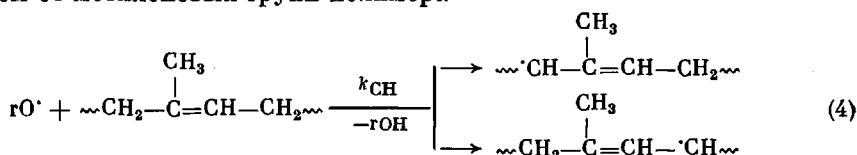
щего радикала rO^\bullet по двойной связи к СН-группе



Компоненты 7–15 с $A_N=14,9$ и $A_N^6=7,9$ Гц принадлежат триплету триплетов ($1:2:1:1:2:1:1:2:1$). Этот спектр принадлежит аддукту a_{CH_2} ловушки с полимерным радикалом, имеющим неспаренный электрон на атоме углерода CH_2 -группы. Такой радикал образуется при отрыве атома водорода от метильной группы.



Компоненты 16–21 – триплет дублетов с $A_N=13,8$ и $A_{N^{\bullet}}=3,7$ Э – при-
надлежат спектру ЭПР аддукта асн ловушки с макрорадикалом, у кото-
рого неспаренный электрон локализован на атоме углерода СН-группы.
Такой радикал образуется при отрыве атома водорода инициирующим
радикалом от метиленовых групп полимера



Возникновение аналогичного радикала при присоединении го[·] по двойной связи к третичному атому углерода маловероятно, так как такой же спектр (триплет дублетов) наблюдается и в опытах с ПДМВД (см. ниже). Кроме указанных в спектре ЭПР видны компоненты 1–3, принадлежащие аддукту а_{го}, интенсивность которых много слабее, чем в системе, не содержащей полизопрен, так как большая часть радикалов го[·] не захватывается ловушкой, а расходуется в реакциях (2)–(4). При концентрации ловушки [МНП] < 0,05 моль/л аддукт а_{го} по спектрам ЭПР вообще не наблюдается.

Необходимо отметить, что наблюдаемый спектр, за исключением компонент 1 – 3, принадлежит аддуктам МНП именно с полимерными радикалами, а не с радикалами низкомолекулярных примесей, которые могли бы содержаться в полизопрене. Применение образцов полизопрена разного происхождения, а также многократное переосаждение полимера (бензол – ацетон) не изменило наблюдаемого спектра ЭПР.

Если в реакционную смесь, характеризующуюся рассмотренным выше спектром ЭПР, ввести осадитель полимера — ацетон, то полимер образует осадок; сегментальная подвижность макромолекул в твердой фазе резко понижается, и вместо хорошо разрешенного спектра возникает обычный анизотропный триплет нитроксильных радикалов, движение которых сильно заторможено. В спектре ЭПР такой системы сохраняются только компоненты (1–3) низкомолекулярного аддукта a_{ro} , не осаждаемого ацетоном. При последующем растворении в бензоле осажденного спин-меченого полимера разрешенный спектр восстанавливается, но компоненты (7–15) аддукта a_{sc} , в нем оказываются значительно слабее или вообще не наблюдаются. В ходе переосаждения при отделении полимера от постоянного

источника инициирующих радикалов и контакте с кислородом аддукты асн_1 погибают; нестабильность аддуктов МНП с первичными углеродными радикалами (в отличие от аддуктов с вторичными и третичными радикалами) хорошо известна [1].

Важно отметить, что все три вида полимерных радикалов возникают непосредственно при взаимодействии инициирующего радикала гO^\cdot с полимером (реакции (2)–(4)), а не являются следствием каких-либо вторичных процессов. Легко показать, что скорость накопления радикалов, появляющихся при вторичных реакциях, должна расти с уменьшением концентрации ловушки. В рассматриваемом случае, как показал эксперимент, скорость накопления всех наблюдаемых макрорадикалов не зависит от концентрации ловушки.

Для определения значений констант скорости взаимодействия гO^\cdot с полизопреном в качестве конкурирующей была использована реакция отрыва радикалом гO^\cdot атома водорода от толуола [4]. Из-за низкой стабильности аддукта МНП с радикалом толуола при температуре опыта (25°) скорость его образования измеряли при минимальной интенсивности спектров ЭПР (т. е. при предельно малых временах реакции). Найденные таким образом константы скорости *трет*-бутоксильного радикала с полизопреном составляют: $k_c = 3,2 \cdot 10^6$; $k_{\text{CH}_2} = 7,6 \cdot 10^5$; $k_{\text{сн}} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Спектр ЭПР, возникающий при реакции *трет*-бутоксильного радикала с ПДМБД в присутствии МНП, представлен на рисунке, б. Интерпретация этого спектра аналогична интерпретации спектра спин-меченого полизопрена. Следует отметить, что в данном случае наблюдается не один, а два спектра аддукта асн_1 , имеющие одинаковые значения $A_N = 15,5 \text{ Э}$, но различающиеся значениями A_{H}^6 ($9,5$ и $10,2 \text{ Э}$). Очевидно, что наличие двух видов аддуктов МНП с радикалами, образующимися при отрыве атома водорода от метильных групп, связано с пространственной неэквивалентностью последних (наличие в цепи *цис*- и *транс*-изомеров) или их химической неэквивалентностью (наличие в полимере 1,2- и 1,4-звеньев). Как и в случае с полизопреном, эти аддукты нестабильны и гибнут при переосаждении полимера. Значения констант скорости реакций *трет*-бутоксильного радикала с ПДМБД составляют: $k_c = 1,8 \cdot 10^6$; $k_{\text{CH}_2} = 1,8 \cdot 10^6$; $k_{\text{сн}} = -2,9 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Циклогексилоксикарбоксильный радикал $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OC(O)O}^\cdot$ реагирует с полизопреном, отрывая атом водорода от метиленовой группы и присоединяясь по двойной связи с CH -группе полимера. Скорость присоединения в 6 раз выше скорости отрыва атома водорода. Реакция отрыва радикалом гO^\cdot атома водорода от метильной группы макромолекул в заметной степени не наблюдается. α -Цианизопропильный радикал $(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}^\cdot$ и *трет*-бутильный радикал $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\cdot$ практически не отрывают атомы водорода от полизопрена, но способны присоединяться к нему по двойной связи. Абсолютные значения констант скорости этих реакций определить не удалось. Во всех случаях образуются спин-меченные полимеры, сохраняющие спин-метки при переосаждении. Термическая стабильность введенных спин-меток достаточно высока; они в значительной степени сохраняются в полимере при многочасовом прогревании до 90° .

Как мы уже отмечали, до настоящего времени метод спиновой ловушки в изучении реакций радикалов с полимерами не использовался. Хорошая разрешенность спектров ЭПР спин-меченых каучуков, полученных в данной работе, определяет принципиальную возможность применения этого метода для исследования кинетики и механизма таких реакций. Анализ спектров показывает, что скорость вращения радикальных фрагментов достаточно велика и лишь на порядок ниже скорости вращения аналогичных низкомолекулярных нитроксильных радикалов. Очевидно, что в данном случае высокая вращательная подвижность парамагнитных фрагментов макромолекулы отражает достаточно высокую сегментальную

подвижность звеньев каучука в таких растворителях, как бензол и толуол. Образование полимером собственной компактной фазы при добавлении осадителя на много порядков снижает подвижность звеньев каучука; спектр ЭПР становится анизотропным.

Полученные в работе количественные кинетические данные свидетельствуют о высокой реакционной способности каучуков по отношению к радикалам, которая характеризуется значениями констант скорости $\sim 10^6$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Наиболее реакционноспособным местом в полизопрене для всех изученных радикалов является двойная связь. Радикальная атака направлена исключительно на стерически менее затрудненную СН-группу. Трет-бутиксильный радикал достаточно легко отрывает атомы водорода с образованием аллильных радикалов. В этом случае, как и следовало ожидать, атом водорода от вторичного атома углерода отделяется легче, чем от первичного. При переходе к ПДМБД становится заметной большая стерическая затрудненность реакции с атомами, находящимися в основной цепи: скорость реакций присоединения радикала tO^\bullet по двойной связи и отрыва атома водорода от метиленовой группы падает, а скорость отрыва атома водорода от метильной группы несколько возрастает. От природы атакующего радикала зависит соотношение между вероятностью радикальных реакций с различными реакционными центрами полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарев В. Е. Метод спиновых ловушек. Применение в химии, биологии и медицине. М., 1984. С. 50.
2. Мун Г. А., Голубев В. Б., Скорикова Е. Е., Зубов В. П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 3. С. 280.
3. Мун Г. А., Голубев В. Б., Васильева В. В., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 360.
4. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 192.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.VII.1986

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА АЛКИЛ(АРИЛ) (2[ДИАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФОРИЛ]ЭТИЛ)ДИАЛКОКСИСИЛАНОВ

Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И.,
Папков В. С., Свистунов В. С., Стрелкова Т. В.

Известно [1], что при гидролизе диалкил(арил)диалкооксисиланов незначительным количеством воды получаются линейные полидиалкилсиликсаны с аллоксигруппами на концах, тогда как при гидролизе избытком воды в нейтральной среде или в водных растворах кислот или щелочей получаются диалкил(арил)диоксисиланы [2].

Представляло интерес исследовать процесс гидролиза полученных нами [3] алкил(арил)диалкооксисиланов, содержащих фосфор в органическом радикале.

В настоящей работе показано, что алкил(арил){2[диалкил(арил)фосфорил]этил}диалкооксисиланы устойчивы к гидролизу в нейтральной среде. Так, после перемешивания с водой в течение 19 ч при 34° в серном