СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Папков С. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 109.
2. *Иовлева М. М., Папков С. П.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
3. *Папков С. П., Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Волохина А. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 677.

Научно-производственное объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию 15.03.89

УДК 541.64:543.422.27:542.952

© 1989 **С. А. Павлов, Е. А. Рагольская, А. А. Абышев, Э. Н. Телешов**

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОРАДИКАЛОВ РОСТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПРИ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА К ФТОРОПЛАСТУ Ф-42

Методом ЭПР-спектроскопии изучена молекулярная подвижность макрорадикалов роста, стабилизирующихся в процессе пострадиационной прививочной полимеризации метилметакрилата к сополимеру тетрафторэтилена и винилиденфторида. Оценку параметров подвижности (времен корреляции τ и энергии активации E) проводили по форме ЭПР-спектров перекисных радикалов, полученных взаимодействием концевых ПММА-радикалов с молекулярным кислородом. Значения τ и E для радикалов потерявших способность к росту цепей, и радикалов на начальной стадии реакции, оказываются близкими. Наблюдаемый эффект уменьшения скорости роста цепей по мере увеличения их материальной длины объяснен падением истинной реакционной способности макрорадикалов, а не такими физическими причинами, как, например, затруднение диффузии мономера к ним.

Радикальная полимеризация метилметакрилата (**ММА**), а также других производных метакриловой кислоты, протекающая в гетерогенных условиях, сопровождается интересным явлением стабилизации растущих макрорадикалов в ходе процесса [1—4]. Концентрация стабилизированных радикалов при этом может достигать весьма высоких значений, достаточных для их непосредственного наблюдения методами ЭПР-спектроскопии. Такой эффект был обнаружен и для радиационной прививочной полимеризации ММА к полимерам [4, 5]. В настоящей работе указанное явление наблюдали при пострадиационной прививочной полимеризации ММА из газовой фазы к сополимеру тетрафторэтилена с винилиденфторидом.

Одна из причин указанного явления — резкое уменьшение (практически до нуля) скорости квадратичного обрыва цепей, обусловленное пространственной изоляцией и закреплением макрорадикалов в полимерной матрице. Другим и, по-видимому, наиболее интересным аспектом рассматриваемой проблемы является также весьма резкое падение наблюдаемой скорости роста кинетических цепей (при постоянной концентрации мономера в газовой фазе). В кинетическом плане это падение скорости можно рассматривать как обрыв первого порядка по концентрации радикалов. В литературе получила распространение точка зрения о физической природе данного эффекта, согласно которой потеря активности растущего центра связана с такими факторами как затруднение диффузии к нему мономера («самозахоронение» [3, 4]), образование в ходе полимеризации структур повышенной плотности, а также сшитых структур [3] и т. п. Однако, по нашему мнению, не следует считать, что причины указанного эффекта окончательно установлены. Это связано, в первую очередь, с тем, что в настоящее время в литературе практически полностью отсутствуют прямые данные о каких-либо конкретных свойст-

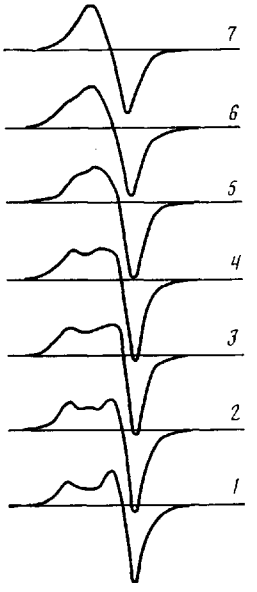

Рис. 1

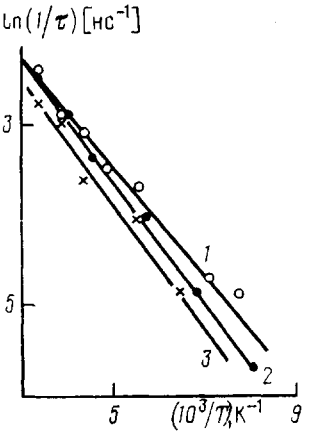

Рис. 2

Рис. 1. Спектры пероксидного радикала, полученного окислением молекулярным кислородом ПММА-радикалов, стабилизированных во фторопластовой матрице на стадии запределивания выхода полимера (36%) при 77 (*1*), 123 (*2*), 147 (*3*), 175 (*4*), 218 (*5*), 249 (*6*) и 293 К (*7*)

Рис. 2. Температурные зависимости характеристических времен корреляции подвижности τ для пероксидных радикалов, стабилизированных в исходной матрице (*1*), ПММА-радикалов, способных к дальнейшему росту при выходе полимера 5% (*2*) и «окклюдированных» радикалсв ПММА при выходе полимера 36% (*3*)

вах «окклюдированных» в ходе полимеризации радикалов, позволяющих сделать достаточно надежные выводы о природе данного явления.

Настоящая работа посвящена изучению молекулярной подвижности макрорадикалов, стабилизированных в процессе пострадиационной прививочной полимеризации ММА к порошку сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида (Ф-42). Существенное различие в спектрах ЭПР радикалов, накапливающихся в ходе предварительного облучения в исходной матрице, и радикалов роста цепей ПММА делают эту систему весьма удобной для изучения прививочной полимеризации методами ЭПР-спектроскопии.

Использованный порошок Ф-42 состоял из частиц размером 10–50 мкм и содержал, по данным элементного анализа, 30 вес.% тетрафторэтиленовых и 70 вес.% винилиденфторидных звеньев. Степень кристалличности использованных образцов, определенная рентгенографически, составила 50–55%.

Прививочную полимеризацию ММА проводили из паровой фазы методом постэффекта. ММА очищали двукратной перегонкой в вакууме, а перед проведением опыта тщательно обезгаживали путем многократного повторения цикла замораживание в жидком азоте – вакуумирование до остаточного давления 10^{-6} Па – размораживание. Давление паров мономера в газовой фазе при полимеризации составляло 0,8 кПа. Сорбцию мономера на фторопласте, а также кинетику полимеризации изучали гравиметрически на весах типа Мак-Бена.

Спектры ЭПР записывали при комнатной температуре на спектрометре РА-100 на частоте модуляции 100 кГц в условиях, далеких от насыщения.

Облучение исходного фторопласта в вакууме приводит к накоплению радикалов, которые имеют спектр ЭПР в виде широкого синглета с неразрешенной сверхтонкой структурой шириной ~200 Гс. При дозах ~50 кГр выход радикалов перестает возрастать с увеличением дозы и до-

стигает предельного значения $(1-2)\cdot 10^{18}$ спин/г, причем скорость накопления радикалов и их предельный выход несколько падают с ростом мощности дозы. Сорбция мономера на предварительно облученном сополимере приводит к быстрому (за время ~1 мин) и практически количественному переходу исходных радикалов в радикалы роста цепей ПММА, после чего концентрация ПММА-радикалов сохраняется практически постоянной в течение продолжительного времени. Одновременно с этим в системе наблюдается протекание полимеризации. При сохранении неизменными условий эксперимента (давлении паров мономера в газовой фазе и температуре) за время ~10 ч достигается предельный выход полимера, и скорость реакции падает до нуля. Здесь, как и в большинстве аналогичных случаев при гетерогенной полимеризации ММА, запределивание выхода полимера не связано с исчерпанием активных центров или мономера в реакционной системе, а обусловлено уменьшением скорости роста кинетических цепей.

Введение в систему молекулярного кислорода полностью ингибирует реакцию. Спектры ЭПР полученных радикалов показывают, что концевые ПММА-радикалы полностью превращаются в пероксидные. Типичные спектры полученных пероксидных радикалов приведены на рис. 1. Таким образом, имеются основания считать, что все стабилизированные в процессе полимеризации макрорадикалы содержат концевую пероксидную группу.

Важно отметить, что форма спектра ЭПР пероксидных радикалов благодаря анизотропии g-фактора существенно зависит от их молекулярной подвижности и может быть использована для определения характеристических времен корреляции τ. Это обстоятельство широко применяют в последнее время для изучения молекулярной подвижности цепей в полимерах и, в частности, в различных фторопластах [6—8]. В данной работе значение τ определяли сравнением экспериментально наблюдаемых спектров с расчетными, полученными для заданных значений τ. Сравнение проводили путем сопоставления коэффициентов асимметрии формы линии, а также параметров анизотропии, полученных по характеристическим точкам [9], для экспериментальных и расчетных спектров. В качестве расчетной модели использовали «трехскачковую» модель вращения пероксидного радикала, которая, согласно литературным данным, дает достаточно хорошее соответствие формы расчетных и наблюдаемых на опыте спектров [7, 8]. Изменение температуры образца непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра приводит к обратимым изменениям формы линии (рис. 1), что позволяет определить значение энергии активации подвижности концевого звена привитых цепей E. Соответствующие температурные зависимости для τ, построенные в арреунисовских координатах представлены на рис. 2. По этим зависимостям были получены значения E, которые для пероксидных радикалов, стабилизированных в исходной матрице сополимера, составили 3,4 кДж/моль, а для привитых цепей на начальной стадии реакции (время полимеризации 15 мин, выход полимера 5%) и на стадии запределивания выхода полимера (10 ч, 36%) 3,7 кДж/моль.

Приведенные данные позволяют сделать некоторые важные выводы относительно состояния цепей ПММА, содержащих стабилизированные активные центры. Наблюдаемая в эксперименте близость значений E и τ для пероксидной метки в цепях исходной матрицы и привитых цепях указывает на близость их молекулярной подвижности. Если учесть существенные различия жесткости цепей исходной фторопластовой матрицы и ПММА, то этот результат кажется, на первый взгляд, несколько неожиданным. Однако он хорошо согласуется с данными изучения молекулярной подвижности цепей ПММА, меченных по концевому звену нитроксильной спиновой меткой, в его смесях с ПВДФ [10], а также времен релаксации ПММА в смесях с ПВДФ и его сополимерами с три-

фторэтиленом, проведенному методом ИК-дихроизма [11]. Как в случае прививочной полимеризации, так и в смесях цепи ПММА не входят в кристаллические области фторопластовой матрицы.

Кроме того, представляет существенный интерес то обстоятельство, что весьма близкой оказывается подвижность макрорадикалов, способных к дальнейшему росту (на начальной стадии реакции) и стабилизированных макрорадикалов, потерявших способность к дальнейшему росту (на участке запределивания выхода полимера). Однако чтобы объяснить наблюдаемое на опыте уменьшение скорости полимеризации в рамках гипотезы о «захоронении» активных центров, следует предположить, как показывает несложный расчет, что происходит сильное падение коэффициентов диффузии мономера (до 10^{-15}—10^{-17} см^2/с), что трудно себе представить без значительного изменения физического состояния макрорадикалов на стадии их иммобилизации.

Таким образом, полученные результаты, хотя и не раскрывают полностью механизма наблюдаемого эффекта, но позволяют сделать предположение о том, что эффект стабилизации (в указанном смысле) растущих центров при полимеризации ММА, сорбированного во фторопластовой матрице, по-видимому, обусловлен не физическими причинами, а падением истинной реакционной способности по мере увеличения материальной длины цепи.

В заключение авторы благодарят сотрудников НИФХИ им. Л. Я. Карпова М. А. Брука, В. А. Каминского и Н. Я. Штейншнейдера за участие в дискуссии по данному вопросу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П.* Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., 1961. С. 124.
2. *Дженкинс А.* // Полимеризация виниловых мономеров/Под ред. Хэм Д. М., 1973. С. 219.
3. *Guyot A.* // Makromolek. Chem. Makromolek. Symp. 1987. № 10/11. S. 461.
4. *Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 204.
5. *Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я.* Макрорадикалы. М., 1980. С. 231.
6. *Рот Г. К., Келлер Ф., Шнайдер Х.* Радиоспектроскопия полимеров. М., 1987. С. 115.
7. *Schrodner M., Wunsche P.* // Acta Polymerica. 1988. V. 39. № 4. P. 183.
8. *Suryanarayana D., Kevan L., Schlick S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 3. P. 668.
9. *Лебедев Я. С., Муромцев В. И.* ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М., 1972. С. 48.
10. *Shimada S., Hori Y., Kashiwabara H.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2107.
11. *Saito H., Takahashi M., Inouc T.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1988. V. 26. P. 1761.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23.03.89