

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 2, с. 181 - 186

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+15):547.535.141

РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И КИНЕТИЧЕСКИЙ Н/Д-ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ПОСТРАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, СОРБИРОВАННОГО ВО ФТОРОПЛАСТОВОЙ МАТРИЦЕ

© 1995 г. Е. В. Березина, С. А. Павлов, М. К. Яковлева, Э. Н. Телешов

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

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 15.02.94 г.

Методом ЭПР-спектроскопии изучены радикальные процессы, протекающие при пострадиационной полимеризации стирола, сорбированного из газовой и жидкой фазы в блоке предварительно облученного сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида. Обнаружено, что радикалы, накопленные в сополимере при предварительном облучении превращаются в радикалы роста цепей полистирола. С применением меченого дейтерием мономера изучена реакционная способность растущих макрорадикалов. Установлено существование обратного кинетического изотопного эффекта в акте присоединения мономера к активному центру. Изучение этого эффекта позволило установить кинетический контроль реакции роста цепи и оценить величину ее удельной скорости. Обсуждаются вероятные причины наблюдаемых явлений.

Полимеризация мономеров, сорбированных в полимерных матрицах, в ряде случаев предоставляет весьма важную и достаточно редкую для радикальной полимеризации возможность наряду с общей кинетикой процесса наблюдать прямыми методами ЭПР-спектроскопии макрорадикалы растущих цепей. Такое исследование позволяет непосредственно оценить в интересующей системе удельную скорость роста $v_{p,уд}$ (т.е. скорость, рассчитанную на один растущий активный центр), а при наличии корректных сорбционных данных также и абсолютные значения константы скорости роста цепи k_p .

Макрорадикалы роста цепей ПММА были обнаружены и изучены ранее при полимеризации MMA, сорбированного в облученных полипропиленовой [1, 2], фторопластовой [3], а также некоторых других матрицах [4]. В данной работе были изучены процессы пострадиационной полимеризации стирола, сорбированного в матрице сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида

(СПЛ-42) как из жидкой, так и из газовой фазы. Следует отметить, что использованная матрица является очень удобной для проведения ЭПР-исследований. С одной стороны, в ходе предварительного облучения в ней может быть накоплена весьма высокая концентрация радикалов (до $\sim 10^{18}$ спин/г), активных в инициировании прививочной полимеризации, и, с другой стороны, широкий неразрешенный сигнал от исходных радикалов позволяет корректно наблюдать на его фоне более узкие сигналы, обусловленные протеканием полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сополимер СПЛ-42, содержащий 30 мас. % тетрафторэтиленовых и 70 мас. % винилиденфторидных звеньев. Прививочную полимеризацию проводили методом постэффекта как из газовой, так и из жидкой фазы. Предварительное облучение матрицы проводили

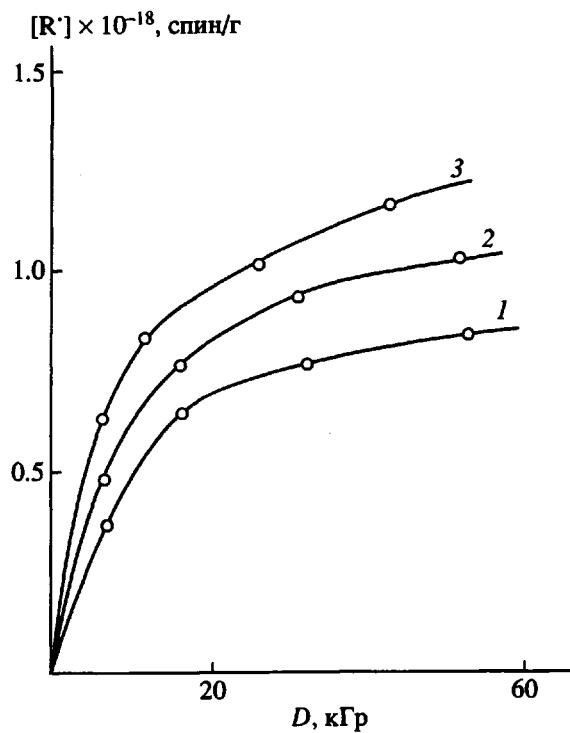


Рис. 1. Кривые накопления радикалов в исходном фторопласте при мощности дозы 8.17 (1); 2.15 (2) и 0.30 Гр/с (3). Температура облучения и записи спектров 25°C.

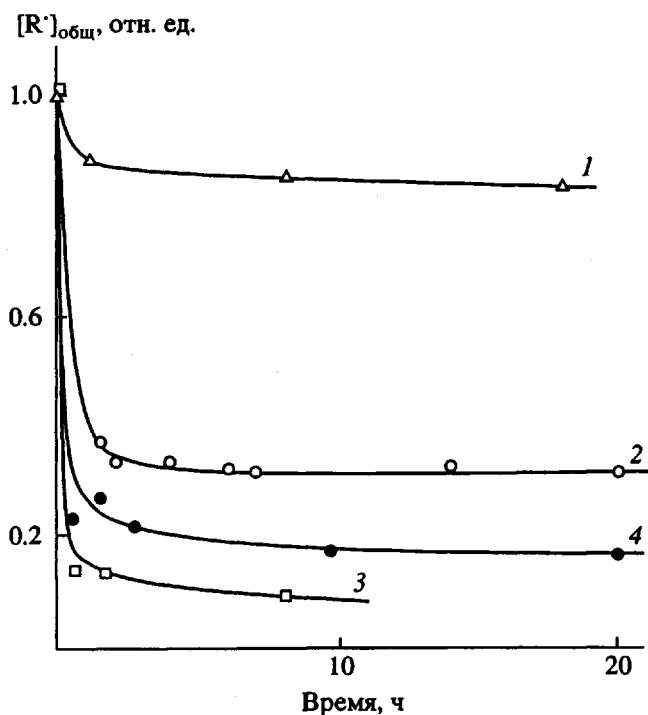


Рис. 2. Кривые убыли радикалов $[R^\cdot]_{\text{общ}}$, накопленных в матрице СПЛ-42 в ходе предварительного облучения в вакууме при 6 (1), 25 (2), 80°C (3) и в контакте с жидким мономером при 25°C (4).

на установке К-200 000 НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Мощность дозы составляла 8.17 Гр/с, температура облучения 20°C. Выход полимера определяли гравиметрически. Сорбцию стирола на исходном и привитых образцах СПЛ-42 изучали на сорбционных весах типа весов Мак-Бена.

Спектры ЭПР записывали на спектрометре РА-100 при комнатной температуре и при -196°C. В ряде случаев для наблюдения радикалов роста цепей постполимеризацию проводили в ампулах из стекла "Луч" непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Для изучения реакционной способности наблюдаемых макрорадикалов роста цепей использовали метод, заключающийся в замене в реакционном объеме обычного стирола (M) на его передейтерированый аналог ($M-d_8$). При весьма малых различиях физических и химических свойств обоих мономеров продукт присоединения дейтерированного аналога к цепи, растущей из обычного стирола, характеризуется существенно более узким спектром ЭПР, чем исходный макрорадикал. Так, в соответствии с теорией Ван-Флека [5] следует ожидать, что отношение вторых моментов $(\Delta H)_H^2 / (\Delta H)_d^2$ индивидуальных компонентов спектра для обычного и дейтерированного радикала с учетом отношения магнитных моментов для ядер H и D ($g_d/g_H \sim 6.52$) и пренебрежением вклада диполь-дипольных взаимодействий составит

$$\frac{(\Delta H)_H^2}{(\Delta H)_d^2} \approx \left(\frac{g_H}{g_d} \right)^2 \frac{I_H (I_H + 1)}{I_d (I_d + 1)} \approx 15.9.$$

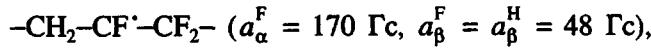
Это означает, что если для растущего ПС-макрорадикала характерен синглет с неразрешенной СТС шириной ~100 Гц, то для продукта присоединения к нему $M-d_8$ характерна ширина ~25 Гц. Предложенный метод позволяет оценить скорость присоединения мономера к растущему макрорадикалу в частности в условиях очень низких скоростей присоединения, когда другие методы определения скорости роста не дают необходимой точности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Облучение СПЛ-42 при комнатной температуре в отсутствие мономера приводит к эффективному накоплению радикалов R_F^\cdot , которые сохраняются в облученном образце в течение продолжительного времени. Суммарные кривые накопления приведены на рис. 1. Видно, что при дозах более 50 кГр выход радикалов $[R_F^\cdot]$ перестает расти с увеличением дозы облучения D , причем начальная скорость накопления R_F^\cdot , а также предельный выход несколько уменьшаются

с увеличением мощности дозы. По этой причине именно доза 50 кГр была выбрана для предварительного облучения при изучении кинетики полимеризации стирола.

Для облученного в вакууме образца СПЛ-42 характерен широкий спектр ЭПР (около 200 Гц) с неразрешенной СТС. Предполагается, что наблюдаемый спектр представляет собой наложение сигналов от различных радикалов:



в меньшем количестве радикалов типа $-\text{CH}_2\text{-C}^{\cdot}\text{F}_2$

(концевых) и $-\text{CF}_2\text{-CF}^{\cdot}\text{-CH}_2-$ (серединных) [6, 7].

Можно полагать, что все эти радикалы в той или иной степени активны в инициировании прививочной полимеризации. На это, в частности, указывают данные по изучению радикальных переходов в СПЛ-42 при сополимеризации в нем акриловой кислоты, метакриловой кислоты [3] и при сорбции некоторых низкомолекулярных акцепторов радикалов [4].

Наблюдение интенсивности сигнала от радикалов матрицы во времени (рис. 2) показало, что определенная доля фторопластовых радикалов гибнет в течение двух первых часов после прекращения облучения, после чего процесс убыли замедляется. В целом наблюдаемая кинетика убыли радикалов в СПЛ-42 вполне согласуется с данными работы [8]. Интересно отметить, что сорбция на облученном образце паров стирола ускоряет убыль общей концентрации парамагнитных центров (рис. 2, кривая 4). Однако здесь вряд ли можно утверждать, что это ускорение полностью обусловлено полимеризацией. Аналогичное ускорение гибели радикалов в облученной фторопластовой матрице наблюдается также при сорбции в ней низкомолекулярных соединений, не являющихся мономерами, причем растворители (ацетон, этилацетат) оказывают более сильное влияние на ускорение гибели радикалов, чем осадители (этанол, бензол) [4]. Это, по-видимому, следует связывать с возможностью пластификации матрицы в процессе сорбции низкомолекулярных соединений.

Приведение облученного в вакууме СПЛ-42 в контакт с жидким мономером приводит к определенным изменениям в спектре ЭПР исходного образца (рис. 3). В течение ~30 мин широкий синглет переходит в другой более узкий сигнал (синглет ~100 Гц), интенсивность которого убывает в течение нескольких часов практически без дальнейшего изменения формы. Возрастание амплитуды наблюдаемого сигнала больше, чем у исходного спектра и, разумеется, связано с уменьшением его ширины. Можно предположить, что этот

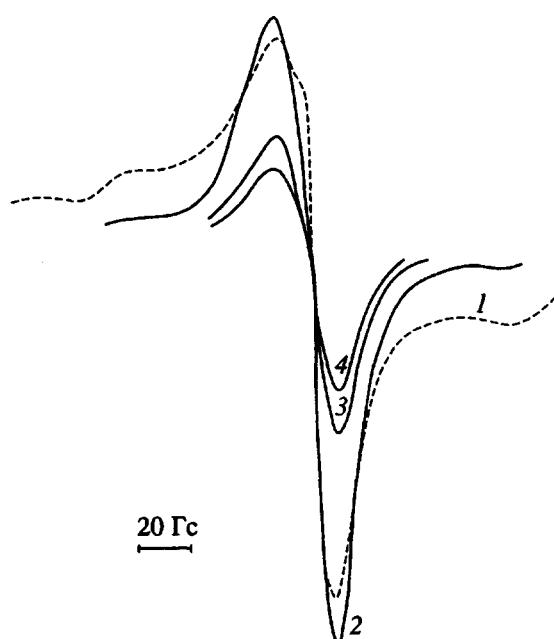


Рис. 3. ЭПР-спектры СПЛ-42, облученного дозой 50 кГр (1) и после контакта с жидким стиролом в течение 30 мин (2), 14 (3) и 20 ч (4). Температура полимеризации 25°C. Спектры записаны при температуре жидкого азота; $g = 2.0023$.

сигнал обусловлен растущими макрорадикалами цепей ПС. Следует отметить, что вследствие большой ширины и неразрешенности СТС обоих сигналов (исходного и возникающего) довольно сложно однозначно идентифицировать возникающий сигнал как сигнал от радикалов роста цепей ПС. Поэтому наряду с обычным стиролом нами был использован его дейтерированый аналог $M-d_8$. При этом отмеченные выше особенности спектра ЭПР продукта присоединения $M-d_8$ к концевому звену (R_D^+) позволяют, с одной стороны, корректно идентифицировать растущий макрорадикал, с другой – про наблюдать кинетику этого перехода.

Интересно отметить, что при проведении полимеризации стирола на СПЛ-42 из газовой фазы при комнатной температуре и давлениях паров мономера, близких к насыщенному, в спектрах ЭПР не удается наблюдать радикалы роста цепей ПС. Вместе с тем регистрация сигналов от растущих цепей здесь становится возможной с понижением давления паров мономера в газовой фазе и соответственно понижением его концентрации в матрице. Аналогичный эффект возрастания концентрации макрорадикалов роста при понижении концентрации мономера, сорбированного в матрице, наблюдали ранее при пострадиационной прививочной полимеризации метилакрилата и

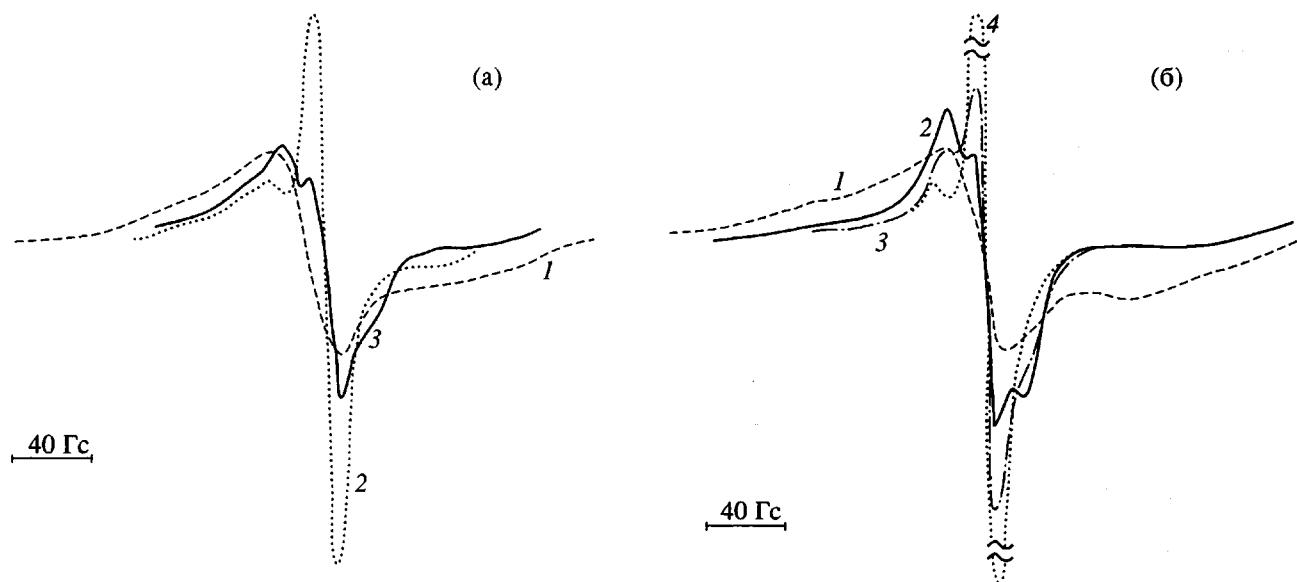
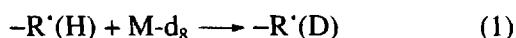


Рис. 4. ЭПР-спектры: а – получены в ходе присоединения обычного стирола к макрорадикалам, полученным в процессе постполимеризации дейтерированного стирола, сорбированного во фторопластовой матрице: 1 – спектр облученной матрицы; 2 – после постполимеризации $M-d_8$; 3 – через 1 ч после введения паров обычного мономера; б – получены, в процессе присоединения дейтерированного стирола $M-d_8$ к радикалам, стабилизированным в процессе полимеризации обычного стирола, адсорбированного в матрице СПЛ-42: 1 – спектр радикалов, накопленных в матрице СПЛ-42 в ходе предварительного облучения дозой 50 кГр; 2 – после постполимеризации стирола при давлении паров стирола в газовой фазе 3 мм рт. ст.; 3, 4 – через 6 (3) и 30 мин (4) после введения паров $M-d_8$.

метакролеина к СПЛ-42 [4]. В первом приближении этот эффект был связан с процессами передачи цепи на мономер и дальнейшими альтернативными реакциями реинициирования цепей. Не останавливаясь на роли процессов передачи цепи растущим макрорадикалом на низкомолекулярные агенты, отметим только, что в условиях давленности квадратичного обрыва, характерной для рассматриваемых систем, этот процесс играет существенно большую роль, чем в жидкофазной полимеризации, и требует самостоятельного рассмотрения.

Спектры ЭПР, полученные в процессе радикального перехода при присоединении к макрорадикалам роста молекул обычного стирола и его дейтерированного аналога



приведены на рис. 4. На рис. 5 представлены кинетические кривые переходов типа (1) и (2) в координатах реакции первого порядка. Обращает на себя внимание то, что приведенные результаты указывают на существование кинетического изотопного эффекта (КИЭФ) в актах перекрестного роста цепей ПС и ПС- d_8 . Необходимо отметить, что наблюдаемый КИЭФ носит обратный

характер (**ОКИЭФ**), т.е. дейтерированный мономер присоединяется к растущему макрорадикалу с большей скоростью, чем обычный. Подобный ОКИЭФ в общем характерен для процесса полимеризации и был обнаружен для полимеризации MMA [9 - 11] и стирола [12, 13] в жидкой фазе. ОКИЭФ был также зарегистрирован нами ранее в реакции роста цепей ПММА при его полимеризации во фторопластовой матрице [4].

В данной работе мы не будем подробно останавливаться на механизме возникновения ОКИЭФ в реакции роста цепей радикальной полимеризации. Этому вопросу будет посвящена специальная публикация. Здесь же коротко отметим, что согласно существующим представлениям в акте роста полимерной цепи отсутствует стадия непосредственного разрыва связей C–H или C–D. Следовательно, можно полагать, что КИЭФ в данном случае носит вторичный характер [15], причем этот эффект, по-видимому, обусловлен не влиянием электронных факторов на реакционную способность двойной связи мономера и образующегося радикала (в частности, как это предусматривает *Q-e*-схема), а с особенностями строения переходного состояния, при образовании которого происходят процессы sp^2-sp^3 -перегибридизации. Действительно, применение традиционных представлений *Q-e*-схемы и учет эффектов гиперконъюгации в данном случае приводит к возможности

реализации лишь прямого КИЭФ [4, 14]. С другой стороны, известно, что sp^2 -конфигурация переходного состояния для недейтерированных соединений оказывается более стабильной, чем для дейтерированных, что связано с более низкой частотой внеплоскостных деформационных колебаний тригонально гибридизованной связи C-H по сравнению с тетраэдрической [16, 17].

Наличие кинетического изотопного эффекта в данной системе непосредственно указывает на кинетическую (а не диффузионную) природу акта роста кинетической цепи полимеризации, так как для процесса диффузии низкомолекулярных соединений в полимерах обратный изотопный эффект не характерен [4]. Таким образом, полученные данные по кинетике присоединения меченого стирола к растущему ПС-макрорадикалу позволяют оценить удельную скорость ($v_{p,уд} = k_p[M]$) этого процесса, которая составляет 2×10^{-3} с⁻¹.

Для оценки абсолютного значения константы скорости роста k_p необходимо знание концентрации мономера [M], в данном случае концентрации сорбированного мономера. В настоящей работе было проведено специальное изучение сорбции стирола в использованной матрице, как исходной, так и по мере накопления в ней привитого полимера. Так, при условиях проведения ЭПР-экспериментов (температуре 20°C и давлении паров мономера в газовой фазе 3 мм рт. ст.) величина сорбции стирола, измеренная на весах Мак-Бена составила 0.1 мас. % (или $\sim 2 \times 10^{-2}$ моль/л), что дает значение k_p порядка 10^{-1} л моль⁻¹ с⁻¹. Обращает на себя внимание, что эта величина почти на 2 порядка ниже, чем соответствующее значение при полимеризации стирола в жидкой фазе на начальной стадии реакции (10 - 30 л моль⁻¹ с⁻¹) [18]. Важно отметить, что такое падение эффективной константы скорости роста характерно для полимеризации мономеров, сорбированных в полимерных матрицах [3, 4, 14]. Ранее нами было показано, что оно в ряде случаев может быть не связано с диффузионными задержками при транспорте мономера к активным центрам [4].

В данном случае кинетический режим протекания реакции роста цепей подтверждается не только наличием ОКИЭФ, но также прямым сопоставлением значений k_p и величин коэффициентов диффузии D , полученных в сорбционных опытах по кинетике установления сорбционного равновесия. Так, значения D составили 2.5×10^{-8} см²/с для исходной фторопластовой матрицы и $(2 - 5) \times 10^{-9}$ см²/с для образцов, содержащих 20 - 100% привитого ПС. Оценим значение соответствующей константы скорости в предположении диффузионного контроля реакции по известному выражению $k_D = 4\pi\rho D$ (где ρ – реакционный диаметр). Учитывая значение D , имеющее величину порядка 10^{-9} см²/с и значение $\rho \sim 5 \times 10^{-8}$ см, полу-

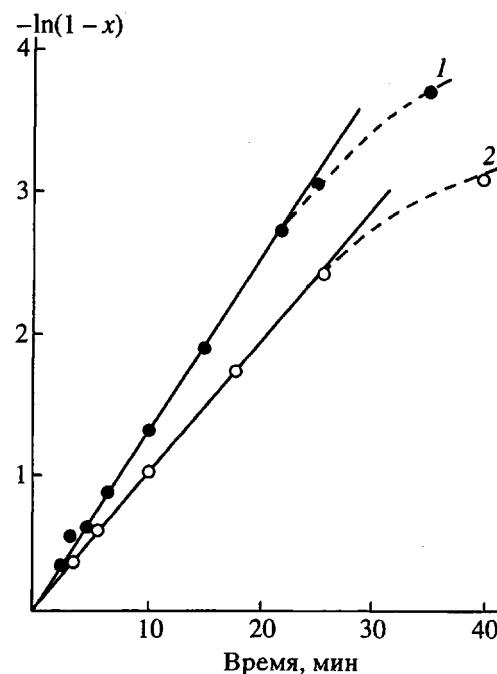


Рис. 5. Кинетические кривые конверсии обычных радикалов роста цепей ПС в дейтерированные (1) и дейтерированных в обычные (2) при присоединении к ним M-d₈ и обычного стирола соответственно в координатах уравнения реакции первого порядка; температура 20°C.

шим для k_D величину порядка 10^{-16} см³ моль⁻¹ с⁻¹ или 10^4 л/моль с, что почти на 3 порядка больше, чем значение константы скорости роста в жидкой фазе и на 5 порядков, чем наблюдаемое значение в нашей системе.

Таким образом, полимеризация стирола, сорбированного в матрице СПЛ-42, протекает в кинетическом режиме и сопровождается падением эффективной константы скорости роста цепей, причем это падение, по-видимому, не связано с влиянием диффузионных задержек при транспорте мономера к активным центрам. Однако в отличие от изученных ранее гетерогенных систем с участием MMA [2 - 4] в рассматриваемой системе не наблюдается эффекта иммобилизации активных центров в широком диапазоне концентрации привитого полимера. Такая зависимость кинетического поведения в достаточно близких реакционных системах от химической природы использованного мономера также указывает на то, что наблюдаемые эффекты обусловлены изменением именно "истинной" реакционной способности макрорадикала, растущего в гетерогенных условиях, а не физическими факторами, такими как недоступность активных центров для мономера или невозможность протекания процессов

релаксации в матрице или растущей цепи. Можно полагать, что этот эффект связан с рядом особенностей поведения полимерных цепей в гетерогенных условиях и имеет достаточно общий характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клинишонт Э.Р., Милинчук В.К., Дмитриев С.М., Куриленко С.М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1596.
2. Никифоров А.М., Павлов С.А., Круль Л.П., Телешов Э.Н. // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35. № 2. С. 163.
3. Рагольская Е.А., Прутченко С.Г., Павлов С.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 495.
4. Павлов С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1993.
5. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. С. 89.
6. Милинчук В.К., Клинишонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. С. 43.
7. Бобылева А.В., Берлянд С.М., Клинишонт Э.Р. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2139.
8. Бобылева А.В., Берлянд С.М., Клинишонт Э.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 113.
9. Коршак В.В., Козырева Н.М., Скубина С.Б., Прудков Б.М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2431.
10. Ayrey G., Wong D.J. // Polymer. 1975. V. 16. № 8. P. 623.
11. Козырева Н.М., Кириллин А.И., Коршак В.В. // Пласт. массы. 1983. № 2. С. 24.
12. Pryor W.A., Henderson R.W., Patsiga R.A., Carrole N. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 6. P. 1199.
13. Clouet G., Chaffanjon P. // J. Macromol. Sci., Chem. 1990. V. 27. № 2. P. 193.
14. Павлов С.А., Абышев А.А., Телешов Э.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 14. № 5. С. 1173.
15. Меландер Л., Сондерс Р. Скорости реакций изотопных молекул М.: Мир, 1983. 235 с.
16. Kircher K. // Makromol. Chem. 1966. B. 96. S. 179.
17. Streitwieser A., Jogow R.H., Faney R.C., Suzuki S. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 5. P. 2326.
18. Липанов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 101.

Radical Processes and Kinetic H/D Isotope Effect in Radiation Post Polymerization of Styrene Sorbed in a Fluoroplastic Matrix

E. V. Berezina, S. A. Pavlov, M. K. Yakovleva, and E. N. Teleshov

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Radical processes that occur during radiation post polymerization of styrene, sorbed from gas or liquid, in bulk of preirradiated tetrafluoroethylene–vinylene fluoride copolymer were studied using the ESR technique. Radicals accumulated in copolymer upon preirradiation convert to propagating polystyrene radicals. Reactivities of propagating macroradicals were studied using deuterium-labeled monomer. The inverse kinetic isotope effect at the step of attachment of monomer to a reactive center was established. Investigation of this effect enabled us to control the kinetics of the chain propagation and to evaluate its specific rate. Possible causes of these phenomena are discussed.