

УДК 541(515+127):532.58

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ГИБЕЛИ МАКРОРАДИКАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРАХ В УСЛОВИЯХ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ¹

© 1998 г. А. Л. Коварский, В. А. Жорин, Е. Я. Давыдов

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 28.01.97 г.

Принята в печать 25.11.97 г.

Рассмотрены кинетические закономерности радикалообразования в ПЭ, ПП, поливинилпирролидоне, ПВХ, ПС, ПК и ПИ под высоким давлением в условиях пластического течения на наковальнях Бриджмена. Установлено существование критического угла поворота наковален, при котором достигается стационарная концентрация радикалов. Определены скорости механохимического инициирования и гибели макрорадикалов. Показано, что пластическая деформация при высоком давлении приводит к резкому увеличению константы скорости гибели макрорадикалов по сравнению с их изотермической гибеллю при нормальном давлении.

Различные виды механического воздействия на полимерные материалы приводят к деструкции макромолекул [1]. Пластическое течение полимеров под высоким давлением, развивающееся на аппаратуре типа наковален Бриджмена не является исключением [2, 3]. Одно из проявлений деструктивных процессов в полимерах – образование свободных радикалов. Структура этих радикалов зависит от строения макроцепи, температуры воздействия, окружающей среды [4, 5]. Превращения свободных радикалов, полученных при механодеструкции, во многом схожи с превращениями радикалов, полученных при воздействии проникающей радиации.

В процессе пластического течения полимеров под высоким давлением происходят существенные изменения как в кристаллической, так и в аморфной фазах [6–12]. Ряд данных свидетельствует о том, что несмотря на воздействие высокого давления, в принципе подавляющего молекулярную подвижность, при пластическом деформировании в полимерах проявляется высокая подвижность, результатом которой является образование однородного состояния при смешении различных полимеров [13, 14]. Поскольку при высоком давлении полимерные вещества находятся в основном в стеклообразном состоянии, перемещение сегментов, а также осколков макромолекул на значительные расстояния, вызванные сдвиговой деформацией, должны приводить к резким изменениям кинетики накопления и гибели активных

центров. Цель настоящей работы – выяснение особенностей кинетики образования радикалов в ряде полимеров в условиях пластического течения под высоким давлением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали полимеры промышленного производства: ПЭВД (плотность 0.92 г/см³), ПП (ПП-2, плотность 0.91 г/см³), поливинилпирролидон (ПВП, плотность 1.16 г/см³), ПВХ (С-62), ПС (блочный марки Д), ПК (дифлон марки Э), ПИ (неориентированная пленка ПМ). Обработку образцов проводили на установке высокого давления типа наковален Бриджмена, изготовленных из карбида вольфрама, при давлениях до 2 ГПа и комнатной температуре. Диаметр наковален составлял 20 мм. Исследуемые полимеры наносили на наковальни в виде порошков. Максимальное время обработки образцов под давлением – около 3 мин, после чего образец охлаждали жидким азотом. Свободные радикалы регистрировали на спектрометре ЭПР РЭ-1306 (χ -диапазон), снабженном системой автоматической обработки спектров. Для анализа молекулярной подвижности образцов использовали спиновый зонд – 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксид [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях проведения эксперимента первичные парамагнитные частицы, обладающие высокой реакционной способностью (радикальные пары, захваченные электроны, ион-радикалы, алкильные радикалы) успевают прореагировать

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-32718а и 97-03-32762а).

Таблица 1. Наиболее вероятная структура макрорадикалов, образующихся в полимерах при воздействии высокого давления и сдвиговой деформации, и характеристики их спектров ЭПР

Полимер	Спектр ЭПР	Радикал
ПЭ	Преобладает сигнал пероксирадикалов	$\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_2\sim$
ПВП	Сигнал пероксирадикалов	$\sim\text{CH}_2\overset{\text{OO}\cdot}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\sim$
ПВХ	Наложение двух сигналов шириной 5.2 и 1.4 мТл: аллильные, полиеновые радикалы с примесью пероксидных	$\sim\text{CHCl}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-$ $\sim\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHCl}\sim$ $\sim\text{C}(\text{OO}\cdot)\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim$
ПС	Сигнал пероксирадикалов	$\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{OO}\cdot)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2\sim$
ПК	Синглет шириной 8 мТл	$\sim\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{O}}$
ПИ	Синглет шириной 0.8 мТл	Неизвестен
ПП	Сигнал пероксирадикалов	$\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OO}\cdot)\text{CH}_2\sim$

с образованием менее реакционноспособных частиц – стабилизированных или вторичных радикалов. Под воздействием кислорода воздуха радикалы могут окисляться с образованием перок-

сидов. В табл. 1 представлены характеристики наблюдаемых спектров ЭПР и наиболее вероятная структура макрорадикалов по литературным данным [16]. Анализ спектров ЭПР показывает, что в гибкоцепных полимерах (ПЭ, ПП, ПВП), а также в ПС стабилизируются в основном пероксидные радикалы. Это обусловлено высокой проницаемостью полимеров по отношению к кислороду.

Внешнее давление p и угол поворота наковальных θ определяют, как известно, количество энергии, приложенной к образцу. С увеличением этих параметров число парамагнитных частиц возрастает, однако в большинстве случаев форма спектра и, следовательно, структура макрорадикалов не изменяются. Исключение составляют ПК и ПВХ, в которых изменяется соотношение интенсивностей широкого и узкого синглетов.

Основные данные по зависимости количества образующихся радикалов от p , θ и времени обработки образцов приведены на рис. 1 и 2, а рассчитанные по ним параметры – в табл. 2. Как следует из рис. 1 и 2, зависимости концентрации макрорадикалов $[R]$ от θ разделяются на два участка. При относительно небольших значениях θ (100° – 400°) наблюдается увеличение $[R]$, а при значениях θ больше критического $\theta_{\text{крит}}$ данная зависимость становится более слабой или $[R]$ вообще перестает зависеть от θ . Наиболее четко это проявляется в ПП, ПИ, ПВП, ПВХ. Значения $\theta_{\text{крит}}$ и предельной концентрации $[R]_{\text{пред}}$ представлены в табл. 2, из которой следует, что значения $[R]_{\text{пред}}$ возрастают с повышением p .

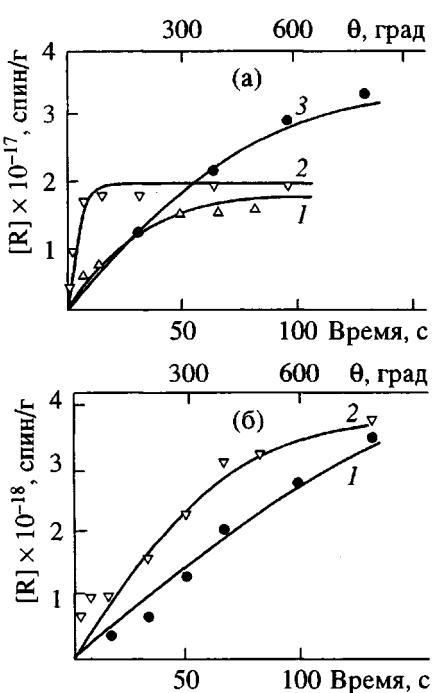


Рис. 1. Зависимость концентрации радикалов от времени и угла поворота наковальни. а: 1 – ПВП, 2 – ПВХ, 3 – ПИ; б: 1 – ПК, 2 – ПС. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результаты расчета по уравнению (6). $p = 2$ ГПа.

Разобраться в причинах наблюдаемых особенностей можно на основании анализа кинетики образования радикалов. Поскольку поворот наковален осуществляли с постоянной скоростью (360 град/мин) зависимости $[R] = f(\theta)$ могут быть легко трансформированы в зависимости $[R] = f(t)$. На рис. 1 и 2 приведены обе шкалы — углов поворота и времени.

Кинетика превращения радикалов в простейшем случае может быть описана уравнением

$$d[R]/dt = w_0 - w_t \quad (1)$$

Здесь w_0 — скорость инициирования радикалов, w_t — скорость гибели радикалов. Наблюдаемые зависимости могут быть связаны с двумя кинетическими особенностями превращения радикалов при пластической деформации образцов.

Во-первых, возможна конкуренция процессов зарождения и гибели макрорадикалов, приводящая к тому, что со временем достигается стационарный режим, при котором $w_0 = w_t$. Время (угол поворота), при котором кривая зависимости $[R] = f(t)$ выходит на плато, зависит от соотношения скоростей инициирования и гибели радикалов.

Во-вторых, возможно, что скорость инициирования зависит от времени (угла поворота) в результате, например, структурно-физических изменений в образце на различных стадиях пластической деформации. При этом необходимо выполнение условия $w_0 \gg w_t$. Для анализа изменений микровязкости образцов на различных стадиях деформации использовали метод спинового зонда. Как показали измерения, время вращательной корреляции спинового зонда практически не изменяется с увеличением угла поворота наковален (табл. 3) и, следовательно, молекулярная подвижность остается постоянной. Кроме того, выход на плато зависимостей $[R] - (\theta, t)$ означает, что скорость инициирования стремится к нулю уже при малых деформациях (например, при $\theta \sim 100^\circ$ для ПВХ), что маловероятно. Следует отметить, что аналогичные зависимости с запределиванием наблюдали для других энергетических воздействий на полимер, например при радиолизе [4].

Чтобы подтвердить возможность гибели свободных радикалов в полимерах, нами был проведен следующий эксперимент. В ПЭ и ПП вводили в качестве модельного соединения стабильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилоксипиперидин и подвергали образцы воздействию высокого давления и сдвиговой деформации. Эти эксперименты показали, что пластическая деформация приводит к гибели стабильных радикалов. Отношение концентрации стабильного радикала при $\theta = 900^\circ$ к исходной концентрации составляли 0.072 для ПЭ и 0.175 для ПП. Таким образом, при деформа-

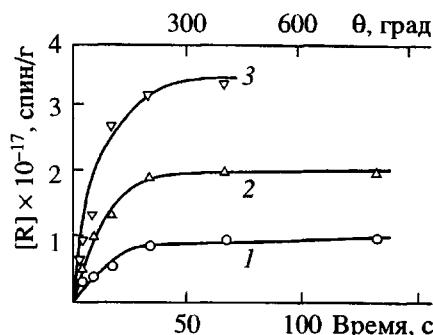


Рис. 2. Зависимость концентрации радикалов в ПП от времени и угла поворота наковални. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результаты расчета по уравнению (6). $p = 0.5$ (1), 1 (2) и 2 ГПа (3).

ции образцов может наблюдаться как образование, так и гибель макрорадикалов.

Приведенные выше аргументы позволяют сделать вывод о том, что основной причиной достижения наблюдаемыми зависимостями предельных значений является выравнивание скоростей образования и гибели свободных радикалов.

Как следует из данных табл. 2, с уменьшением скорости инициирования (в одном и том же полимере) $\theta_{\text{крит}}$ возрастает. Так, в ПП $\theta_{\text{крит}}$ увеличивается со 100° до 400° при уменьшении w_0 от 9×10^{-5} моль/кг с. При этом стационарная концентрация радикалов также повышается. На основании приведенных данных легко объяснить отсутствие для ПК стационарного участка на зависимости $[R] = f(t)$ в интервале углов поворота

Таблица 2. Кинетические параметры образования радикалов в зависимости от давления

Полимер	p , ГПа	$[R]_{\text{ср}} \times 10^{-17}$, спин/г	$w_0 \times 10^5$, моль/кг с	k_2 , кг/моль с
ПП	0.5	1.0	0.77	252
	1	2.0	3.5	282
	2	3.4	10.0	312
ПВП	1	1.8	0.68	80
ПВХ	1	2.0	3.6	33 000
ПИ	1	3.5	0.66	5.5
ПС	1	40.0	87.0	1.95
ПК	1	50.0*	5.3	0.78

* Расчет по уравнению (6).

Таблица 3. Время корреляции τ вращения спинового зонда в полимерах в зависимости от угла поворота наковальни

θ , град	τ , нс	
	ПП	ПЭ
0	1.8	1.0
200	1.5	1.2
400	1.7	0.9
600	1.6	0.9
1000	1.8	1.2

0° – 800° (до 150 с). Согласно уравнению (1), это означает, что скорость инициирования в ПК значительно выше, чем скорость гибели радикалов, т.е. $w_0 \gg w_t$.

Рассмотрим вопрос о том, какую информацию можно получить о гибели макрорадикалов. Она может осуществляться двумя путями: разрушением под действием деформации радикального фрагмента (например, отщепление легких радикалов, разрыв цепи с образованием двойной связи и активного концевого радикала) или рекомбинацией макрорадикалов при встрече. Кинетические уравнения, описывающие эти два процесса, будут различаться. В первом случае гибель радикалов должна подчиняться уравнению первого порядка, а во втором – уравнению второго порядка. Кинетика накопления радикалов для двух указанных случаев принимает вид

$$d[R]/dt = w_0 - k_1[R] \quad (2)$$

$$d[R]/dt = w_0 - k_2[R]^2 \quad (3)$$

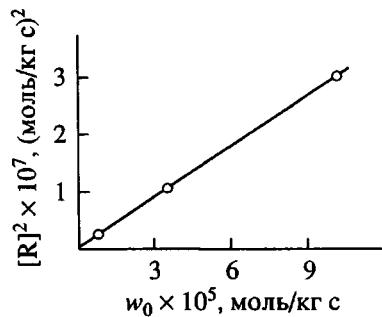


Рис. 3. Зависимость стационарной концентрации радикалов в ПП от скорости инициирования в координатах уравнения (5).

Здесь k_1 и k_2 – константы скорости реакций гибели радикалов соответственно первого и второго порядка.

Из условия стационарности следует

$$w_0 = k_1[R]_{\text{ст}} \quad (4)$$

$$w_0 = k_2[R]_{\text{ст}}^2, \quad (5)$$

где $[R]_{\text{ст}}$ – стационарная концентрация радикалов. Уравнения (4) и (5) позволяют установить порядок реакции и механизм гибели макрорадикалов. Для решения этой задачи необходимо располагать набором значений w_0 для одной и той же полимерной системы. Изменить скорость инициирования можно двумя путями: варьируя скорость вращения наковален, либо меняя внешнее давление. В настоящей работе исследовали образцы ПП при разных значениях p (табл. 2). На рис. 3 представлены зависимости стационарной концентрации от скорости инициирования в координатах уравнения (5). Из рисунка следует, что уравнение (5) хорошо описывает экспериментальные результаты. Это означает, что при пластическом течении под давлением реализуется рекомбинационный механизм гибели макрорадикалов.

Константы скоростей гибели макрорадикалов рассчитывали по соотношению, полученному интегрированием уравнения (3). Оно имеет вид

$$[R] = [R]_{\text{ст}}([1 - \exp(-bt)]/[1 + \exp(-bt)]), \quad (6)$$

где $b = 2[R]_{\text{ст}}k_2 = 2(w_0k_2)^{0.5}$.

Как следует из рис. 1, уравнение (6) удовлетворительно описывает наблюдаемые зависимости $[R] - (\theta, t)$. Скорости инициирования реакции образования радикалов, определенные по начальным участкам кинетических кривых, и константы скорости гибели радикалов, рассчитанные по уравнению (6), представлены в табл. 2.

Видно, что w_0 резко зависит как от структуры полимера, так и от давления. С повышением давления от 0.5 до 2 ГПа w_0 увеличивается в ПП в ~12 раз. Причина этого может быть связана с ростом механической энергии, передаваемой при повороте наковален на образец. Различия в значениях w_0 , наблюдаемые для разных полимеров, определяются прочностью химических связей в макромолекулах и структурными особенностями полимера.

Представлялось также интересным сопоставить скорость бимолекулярной гибели макрорадикалов в условиях пластического течения под давлением со скоростью их изотермической гибели. На рис. 4 приведены кинетические зависимости гибели макрорадикалов в ПП и ПВХ при нормальных условиях ($p = 0.1$ МПа и $T = 293$ К). Как

Таблица 4. Константы скорости гибели макрорадикалов в условиях высокого давления со сдвиговой деформацией и в отсутствие сдвиговых нагрузок ($T = 293$ К)

Полимер	p , ГПа	k_2 , кг/моль с	p , ГПа	k_2 , кг/моль с
	высокое давление и сдвиговая деформация		сдвиг отсутствует	
ПВХ	1.0	3.3×10^4	0.1	5.4×10^{-2}
ПП	0.5	2.5×10^2	0.5	6.0×10^{-2} [17]
ПС	1.0	1.95	0.1	0.3 [18]

следует из табл. 4, константы скорости гибели радикалов под высоким давлением значительно выше, чем при нормальных условиях. Так, для ПВХ различия в значениях k_2 достигают шести порядков.

Напомним, что объемное сжатие (без сдвиговой деформации) всегда приводит к торможению гибели радикалов [17, 18]. Объемы активации данного процесса положительны и составляют 10–60 см³/моль. Константа скорости гибели радикалов уменьшается в среднем в 5–10 раз в интервале давлений $0 < p < 0.1$ ГПа. Эти результаты убедительно показывают, что ускорение рекомбинации радикалов полностью обусловлено масопереносом при пластической деформации.

Итак, полученные в настоящей работе данные позволяют сделать следующие выводы. Пластическая деформация при высоком давлении приводит к образованию во всех исследованных полимерах макрорадикалов, что свидетельствует о разрушении структурных элементов макромолекул.

С увеличением угла поворота наковален концентрация макрорадикалов возрастает. Обнару-

жено существование критического значения угла поворота наковален, выше которого концентрация радикалов перестает зависеть от угла поворота.

Показано, что пластическая деформация при высоком давлении приводит к резкому увеличению константы скорости рекомбинации макрорадикалов по сравнению с их изотермической гибелью в отсутствие сдвиговых нагрузок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барамбайм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. С. 384.
2. Larsen H.A., Drickamer H.G. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 12. P. 1643.
3. Крючков А.Р., Жорин В.Н., Лалаян С.С., Прут Э.В., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
4. Милинчук В.К., Клинишонт Э.Р., Пижецкий С.А. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
5. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
6. Zharov A.A. // Reactions of Solid Monomers and Polymers Under Shear Deformation and High Pressure, in High Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. By Kovarskii A.L. Boca Raton: CRC, 1994.
7. Жорин В.Н., Киссин Ю.В., Луцио Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1255.
8. Купцов С.А., Жорин В.Н., Ерина Н.А., Минина О.Д., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 150.
9. Роговина С.З., Жорин В.Н., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1255.
10. Жорин В.Н., Марченко Г.Н., Жбанков Р.Г., Шипицна О.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 712.
11. Жорин В.Н., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.

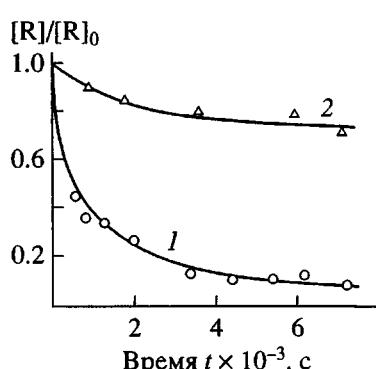


Рис. 4. Кинетика изотермической гибели макрорадикалов в ПП (1) и ПВХ (2). $T = 293$ К, $p = 0.1$ МПа. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результаты расчета по уравнению второго порядка с учетом значений k_2 , приведенных в табл. 4.

12. Жорин В.Н., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1311.
13. Жорин В.Н., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 289. № 5. С. 1153.
14. Жорин В.Н., Годовский Ю.К., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
15. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
16. Ranby B., Rabek J. ESR spectroscopy in polymer research. Berlin: Springer, 1977.
17. Szocz F. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 6. P. 1865.
18. Szocz F., Placek J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. № 6. P. 1789.

Macroradical Formation and Loss Kinetics in Various Polymers under Conditions of Plastic Flow at High Pressures

A. L. Kovarskii, V. A. Zhorin, and E. Ya. Davydov

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—The laws of radical formation kinetics in poly(ethylene), poly(propylene), poly(vinyl pyrrolidone), poly(vinyl chloride), poly(styrene), poly(carbonate), and poly(imide) at high pressures were studied under the plastic flow conditions in Bridgman's anvils. A critical rotation angle was observed at which the radical concentration attains a stationary level. The rates of mechanochemical activation and loss of macroradicals were determined. It was demonstrated that plastic deformation at high pressures leads to a sharp increase in the macroradical loss rate constant compared to that for the isothermal loss at a normal pressure.