

УДК 541(64+515+127)

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИБЕЛИ МАКРОРАДИКАЛОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССАХ ЕГО МОДИФИКАЦИИ

© 2000 г. С. С. Иванчев*, М. Ratzsch**, А. М. Меш*, С. Я. Хайкин*,
Н. Bucka**, Т. Г. Агнивцева*, Н. К. Федорова*

*Санкт-Петербургский филиал Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

**Agrolinz Melamin GmbH
St-Peter-Straße, 25, A-4021 Linz, Austria

Поступила в редакцию 18.02.2000 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

Методом ЭПР-спектроскопии исследована кинетика гибели макрорадикалов ПП, образующихся в результате радиационного облучения, в присутствии иммобилизованных в полимерной матрице низкомолекулярных соединений – стирола, метилметакрилата – мономеров, активных в радикальной полимеризации, и неактивного винилтриэтилоксисилана. Показано, что тип мономерных добавок определяет механизм и скорость гибели макрорадикалов ПП. Рассчитаны эффективные константы скорости гибели макрорадикалов полимера в отсутствие и в присутствии изученных низкомолекулярных соединений.

Изучение механизма и кинетических особенностей гибели макрорадикалов в полимерах давно привлекает внимание исследователей [1–5]. Основные закономерности реакций макрорадикалов полимеров отражены в обзорах и монографиях [2–4]. Отмечено, что кинетика реакций превращения макрорадикалов в полимерах имеет ряд особенностей, обусловленных их протеканием в твердой фазе. Она в значительной степени зависит от структурно-физических свойств полимера, молекулярной подвижности, присутствия низкомолекулярных веществ. В качестве низкомолекулярных веществ, влияющих на механизм и скорость гибели макрорадикалов, в большинстве публикаций рассматриваются газообразные кислород, водород, хлор [6–8], стабильные радикалы (иминоксильный, феноксильный), инертные растворители [9, 10].

В настоящей работе рассмотрены некоторые особенности превращения макрорадикалов ПП в присутствии низкомолекулярных добавок, в основном мономерного типа. В качестве низкомолекулярных добавок использованы мономеры различной природы, способные в той или иной мере к взаимодействию с макрорадикалами полимерной матрицы. Макрорадикалы в ПП генерировали путем его радиационного облучения в вакууме. Мономеры вводили в ПП после облучения, чтобы исключить их радиационную полимеризацию при облучении и иметь возможность наблю-

дать непосредственно за “поведением” радикалов ПП-матрицы в присутствии добавок. При выборе мономеров учитывали их возможное использование в процессах модификации полимерной матрицы. Так, стирол и ММА широко применяются для модификации ПП методами прививочной полимеризации [11, 12], винилтриэтилоксисилан (ВТЭС) – для силанольного сшивания [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нестабилизированный ПП марки “Daplen” в виде порошка. Стирол и ММА очищали от ингибиторов вакуумной перегонкой; ВТЭС и этилтриэтилоксисилан (ЭТЭС) (аналог ВТЭС, не содержащий двойной связи), производства фирмы “Fluka” – хранились без ингибиторов и предварительной очистки не требовали.

Радиационное облучение ПП, запаянного в вакуумированные стеклянные ампулы, проводили при температуре окружающей среды на лабораторной установке РХ-γ-30, ^{60}Co с мощностью дозы 3×10^{-3} МГр/ч. Величина поглощенной дозы 0.02 МГр. Сразу после радиационного облучения ампулы с ПП погружали в сосуд Дьюара с жидким азотом (-195.8°C), ампулу вскрывали под аргонной подушкой и вводили в нее дозировочным шприцом необходимое количество низкомолекулярного компонента (2×10^{-3} моль/г ПП). После этого ампулу вакуумировали, запаивали и поме-

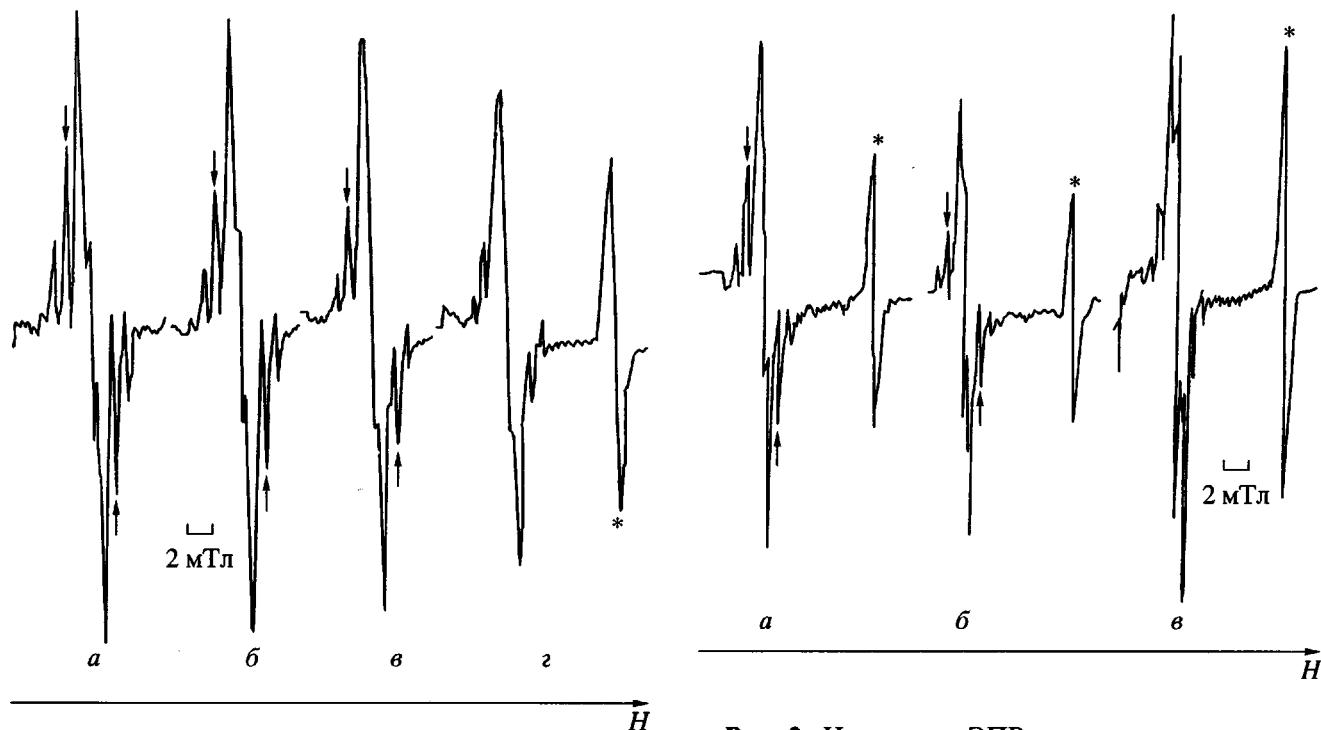


Рис. 1. Изменение ЭПР-спектра радиационно облученного ПП во времени: *а* – сразу после облучения, *б* – через 5.5 (*б*), 24 (*в*) и 48 ч (*г*). $T = 20^\circ\text{C}$. Стрелкой показана одна из компонент спектра алкильного радикала ПП; звездочкой отмечен спектр эталона (ион Cr^{3+} в кристалле рубина).

щали в термостат с температурой $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Изменение концентрации макрорадикалов ПП во времени при 20°C регистрировали методом ЭПР-спектроскопии на спектрометре “Рубин”, используя в качестве эталона линию ЭПР-спектра иона Cr^{3+} в кристалле рубина, находившегося в резонаторе спектрометра вместе с исследуемым образцом. Концентрацию алкильных радикалов ПП рассчитывали методом “peak to peak” по отношению к сигналу эталона. Концентрацию аллильных радикалов рассчитывали методом графического двойного интегрирования первых производных спектров ЭПР.

Содержание привитых к ПП соединений определяли методом ИК-фурье спектроскопии на фурье-спектрометре фирмы “Perkin-Elmer” (модель 1750). Анализ проводили, используя прессованные пленки, полученные из порошка ПП после промывки его растворителем от непрореагировавших мономеров. Степень конверсии мономеров рассчитывали, исходя из концентрации остаточного мономера. Эту концентрацию определяли в растворителе, которым промывали полимер после завершения процесса (в хлороформе – для MMA, в гексане – для стирола) методами УФ-спе-

Рис. 2. Изменение ЭПР-спектра радиационно облученного ПП во времени после введения MMA. Температура 20°C , обозначения те же, что и на рис. 1.

ктроскопии для стирола (УФ-спектрометр “Perkin-Elmer”) и ИК-спектроскопии для MMA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

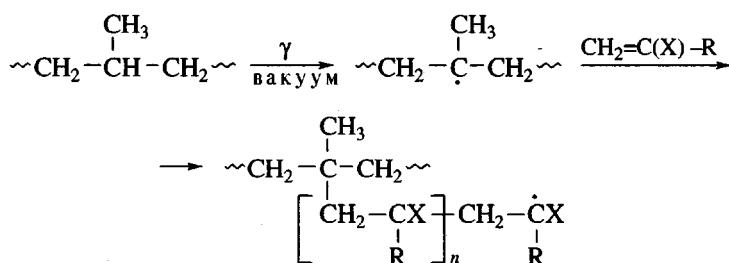
Характер ЭПР-спектра ПП, облученного в вакууме до поглощенной дозы 0.02 МГр (рис. 1*а*) позволил нам идентифицировать макрорадикалы ПП, как это отмечено ранее в работе [14], преимущественно как алкильные. Сигнал алкильного радикала сохраняется в ЭПР-спектрах и после добавления к облученному ПП низкомолекулярных компонентов. Но со временем вид всех ЭПР-спектров меняется, что указывает на превращение алкильных радикалов в радикалы иного строения (рис. 1, спектры *б*–*г*; рис. 2). Количество изменение концентраций алкильных радикалов мы оценивали по уменьшению интенсивности боковой компоненты сигнала алкильного радикала (на рисунках обозначена стрелками), минимально искажающейся в процессе трансформации спектра. На рис. 3 представлены кинетические кривые гибели алкильных макрорадикалов ПП в вакууме при 20°C в отсутствие и в присутствии низкомолекулярных добавок. Видно, что введение в облученный ПП любой из рассмотренных низкомолекулярных добавок, вызывает ускорение гибели алкильных радикалов ПП, что особенно ярко проявляется на начальном участке кинетических кривых. Так, двукратное снижение концентрации

алкильных радикалов в ПП без добавок происходит через 24 ч, а в ПП с низкомолекулярными добавками – через 5–12 ч в зависимости от типа добавки.

В случае “чистого” ПП спектр его алкильных радикалов $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\sim$ с течением времени постепенно трансформируется в спектр, который наряду с сигналом алкильных радикалов содержит составляющую с неразрешенной тонкой структурой, характерной для аллильных радикалов [1, 14] (рис. 1). По нашим оценкам (по соотношению начальной концентрации алкильных радикалов и установившейся концентрации аллильных радикалов, рассчитанной по “размаху” центральной компоненты – рис. 1 ε) ~50% алкильных радикалов в рассматриваемых условиях превращаются в ал-

лильные радикалы. Таким образом, можно констатировать, что гибель алкильных радикалов ПП происходит как путем их рекомбинации (реакция второго порядка), так и путем превращения в более стабильные аллильные радикалы (реакция первого порядка). Рекомбинация более вероятна в начальный период времени, когда концентрация алкильных радикалов велика.

При введении в ПП низкомолекулярных компонентов доминирующими являются реакции алкильных радикалов ПП с этими компонентами. В случае активных в radicalной полимеризации мономеров (стирола и ММА) радикалы полимерной матрицы расходуются в первую очередь как центры прививочной полимеризации



где $\text{X} = -\text{H}$ или $-\text{CH}_3$, $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$ или $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$.

Протекание прививочной полимеризации в рассматриваемых условиях подтверждено нами, наряду с ЭПР-спектроскопией, методами ИК- и УФ-спектроскопии. Так, на рис. 2 показано изменение сигнала ЭПР-спектра облученного ПП после введения ММА. Видно, что интенсивность сигнала алкильного радикала ПП снижается и появляются линии, характерные для радикала ПММА, спектр которого идентифицирован по данным работы [1]. При использовании стирола четко выделить сигнал ПС-радикала в спектре ЭПР не удалось из-за перекрывания полос алкильных радикалов и радикалов ПС. Но ИК-фурье анализ образцов облученного ПП после “обработки” его как стиролом, так и ММА, показал значительное содержание привитых полимеров – ПС и ПММА (~14–16 мас. %) в ПП. Такое содержание соответствует степени конверсии мономеров 70–80%. На рис. 4 представлены изменения степени конверсии K стирола и ММА от времени при их прививочной полимеризации в вакууме при 20°C к облученному ПП.

ВТЭС является неактивным в radicalной полимеризации мономером [15]. Наши исследования [16] показали, что в случае введения ВТЭС

в облученный ПП или при совместном радиационном облучении ПП с ВТЭС, происходит прививка силана к ПП в виде единичных звеньев. Ранее нами [16] был предложен и обоснован меха-

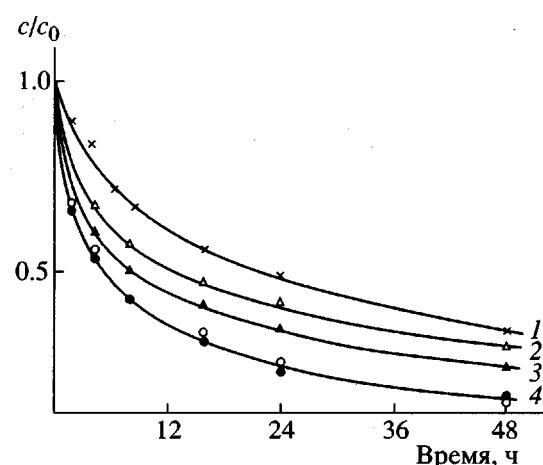
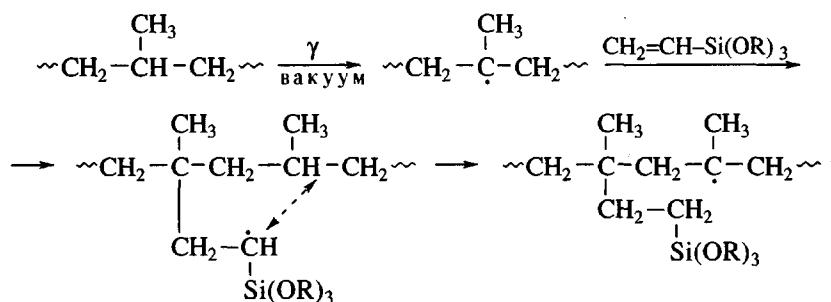


Рис. 3. Кинетика гибели алкильных радикалов радиационно облученного ПП без добавок (1) и в присутствии низкомолекулярных добавок ММА (2), стирола (3), ВТЭС и ЭТЭС (4). Температура 20°C. $c_0 = 6 \times 10^{17}$ 1/г ПП.

низм такой прививки с эстафетной передачей радикального состояния по цепи ПП:



где $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$.

При таком механизме прививки, с одной стороны, содержание радикалов ПП не должно уменьшаться в процессе прививки, но, с другой стороны, эстафета радикального состояния по цепи может приводить к облегчению встречи макрорадикалов ПП с последующей их рекомбинацией. Следует отметить, что в изученных условиях проведения процесса (20°C , вакуум) содержание привитого к полипропилену ВТЭС незначительно – 2 мас. % (определенено методом ИК-спектроскопии). Это соответствует ~5% введенного силана. Таким образом, большая часть силана (95%) присутствует в ПП в свободном состоянии. Интересно, что в случае введения в ПП аналога ВТЭС, не имеющего двойной связи – ЭТЭС, характер гибели ал-

кильных радикалов ПП практически совпадает с кинетической зависимостью для ВТЭС (рис. 3). Несомненно, ЭТЭС весь находится в ПП в несвязанном состоянии.

Указанные отличия механизма и скоростей реакций взаимодействия низкомолекулярных добавок с макрорадикалами ПП, видимо, обусловливают и отличия в кинетических кривых, представленных на рис. 3.

Наибольшее увеличение скорости гибели алкильных радикалов ПП характерно при введении добавок ВТЭС и ЭТЭС. Эти соединения в процессе реакции могут легко “перемещаться” в полимере и выступают в роли эффективных низкомолекулярных переносчиков радикального состояния. Кроме того, следует обратить внимание на возможное пластифицирующее действие силанов, приводящее к повышению молекулярной подвижности цепей ПП. Поэтому большая часть алкильных радикалов в присутствии этих добавок погибает путем рекомбинации. Полученные нами экспериментальные результаты показали, что установившаяся концентрация аллильных радикалов для ПП с ВТЭС и ЭТЭС в 3–4 раза ниже, чем для ПП без добавок.

Активные в радикальной полимеризации стирол и ММА ускоряют гибель алкильных радикалов ПП как центров прививочной полимеризации по механизму, который является одним из вариантов “химической эстафеты” [2]

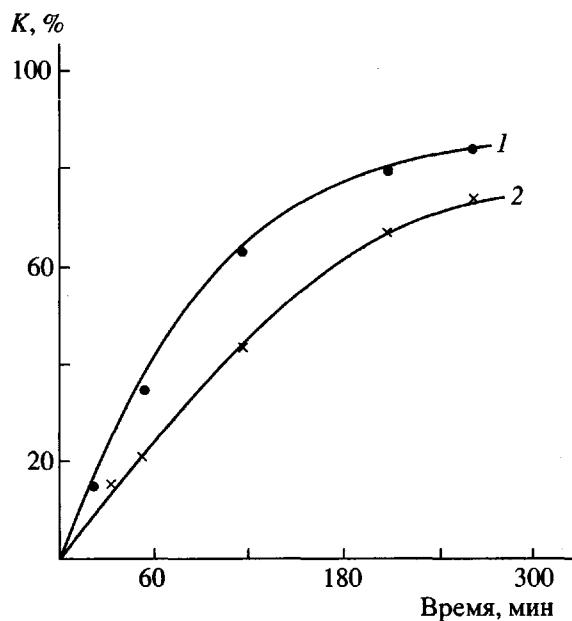


Рис. 4. Зависимость степени конверсии K от времени для стирола (1) и ММА (2) в процессе прививочной полимеризации к радиационно облученному ПП. Температура 20°C .



.....



Вследствие достаточно высокой скорости прививочной полимеризации стирола и ММА (рис. 4) эти мономеры как низкомолекулярные добавки быстро “исчерпываются”. После их “исчерпания” процесс гибели алкильных макрорадикалов ПП

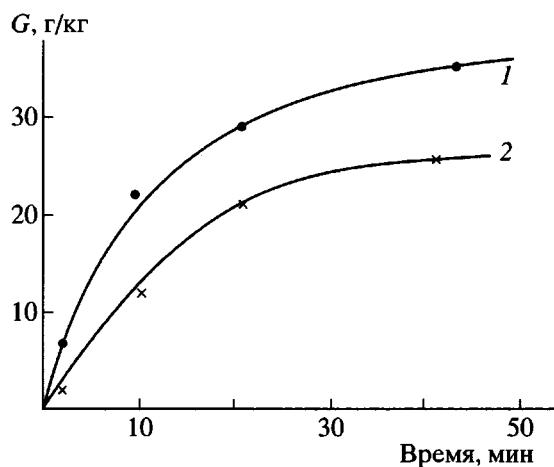


Рис. 5. Зависимость содержания G сорбированных в ПП стирола (1) и MMA (2) от продолжительности сорбции. Температура 20°C. ПП-пленка толщиной 25 ± 5 мкм.

может происходить теми же путями, что и в "чистом" (без добавок) ПП, скорее всего, путем перехода в стабильные аллильные радикалы. Сигналов аллильных радикалов в спектрах ЭПР полипропилена со стиролом и MMA не наблюдается, видимо, из-за наложения на них сигналов ЭПР привитых полимеров.

Несколько более высокая скорость гибели алкильных радикалов ПП в случае стирола по сравнению с MMA объясняется, как мы полагаем, его более быстрой диффузией в ПП при 20°C. Кинетика сорбции стирола и MMA измерялась нами экспериментально методом ИК-фурье спектроскопии на пленочной модели ПП (рис. 5). Более быстрая диффузия стирола в ПП обусловливает повышение скорости прививочной полимеризации (рис. 4) и, следовательно, более быструю гибель алкильных радикалов ПП как центров прививочной полимеризации по сравнению с MMA.

Ниже представлены рассчитанные константы гибели алкильных радикалов ПП при введении в облученный ПП низкомолекулярных добавок ($T = 20^\circ\text{C}$, вакуум; концентрация добавок 2×10^{-3} моль/г).

Добавка	-	MMA	Стирол	ВТЭС	ЭТЭС
$k \times 10^2$, кг/моль·с	2.0	3.9	5.9	7.5	7.5

Константы рассчитаны с использованием кинетических уравнений реакций второго порядка $dc/dt = kc^2$; $k = (1/c - 1/c_0)t$, что реально допустимо на начальных участках кинетических кривых.

Полученные значения констант можно рассматривать только как эффективные величины, что связано с формальным применением кинетических уравнений классической кинетики для процессов, протекающих в твердой полимерной матрице. Тем не менее они представляют интерес при анализе и сравнении процессов модификации ПП.

Полученные нами значения характеризуют скорости гибели алкильных радикалов ПП в аморфной фазе. Мы не исключаем возможности "выпотевания" радикалов ПП из кристаллической фазы в аморфную, но при температуре 20°C этот процесс протекает крайне медленно, и его вклад несущественен.

Таким образом, природа низкомолекулярных мономерных добавок, введенных в облученный ПП, определяет механизм и скорость гибели макрорадикалов ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милинчук В.К., Клиншонт Е.А., Пижецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
2. Эмануэль Н.М., Рогинский В.А., Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1983. Т. 51. № 3. С. 361.
3. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
4. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990.
5. Марголин А.Л. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 10. С. 58.
6. Михайлов А.И., Кузина С.И., Луковников А.Ф., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 383.
7. Waterman D.C., Dole M.J. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1913.
8. Левицкий М.Б., Рогинский В.А., Джагацянян Р.В., Пижецкий С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 1. С. 48.
9. Рубцов В.И., Рогинский В.А., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2506.
10. Рогинский В.А., Миллер В.Б. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 642.
11. Guangxue X., Shanga N.L. // J. Macromol. Sci. C. 1994. V. 34. № 4. P. 555.
12. Кабанов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1107.
13. Коновал И.В., Коноваленко Н.Г., Иванчев С.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 1. С. 134.
14. Ranby B., Rabek J.E. ESR-Spectroscopy in Polymer Research. Berlin; Heidelberg; New York; Springer-Verlag, 1977.
15. Wagner G.H., Bailey D.L. // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. P. 367.
16. Rätzsch M., Ivanchev S.S., Bucka H., Mesh A.M., Khaikin S.Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. P. 711.

Kinetics of Loss of Polypropylene Macroradicals in the Course of its Modification

S. S. Ivanchev*, M. Ratzsch**, A. M. Mesh*, S. Ya. Khaikin*, H. Bucka**,
T. G. Agnivtseva*, and N. K. Fedorova*

*Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia

**Agrolinz Melamin GmbH,
St-Peter-Straße, 25, A-4021 Linz, Austria

Abstract—The kinetics of loss of PP macroradicals generated under γ -irradiation in the presence of low-molecular-mass compounds immobilized in the polymer matrix, which are used as monomers in free-radical polymerization both active, such as styrene and methyl methacrylate, and inactive, such as vinyltriethoxysilane, was studied by EPR spectroscopy. It was shown that the type of the monomer additives determines the mechanism and the rate of loss of PP macroradicals. The effective rate constants for the loss of macroradicals in the presence and absence of the low-molecular-mass compounds under examination were calculated.