

УДК 541(515 + 64):532.135

РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2002 г. Н. Н. Комова, В. М. Гольдберг, В. Б. Ильясова, Г. Е. Заиков

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 23.04.2001 г.

Принята в печать 31.10.2001 г.

Показано, что стабильный радикал триперхлорфенилметил можно использовать для изучения радикальных процессов, протекающих в расплаве полипропилена. Кинетика расхода этого радикала в расплаве полипропилена описывается уравнением первого порядка. Предложена и обоснована кинетическая схема этого процесса. Найдены константы скорости и энергия активации.

Известно, что в процессе переработки полимеров в расплаве происходят превращения макромолекул. Свидетельством этому являются изменение MMP полимеров [1–3], образование перекисных соединений [3], изменение длинноцепочечной разветвленности [5], а в случае переработки двойных и тройных смесей – образование блок-сополимеров [6]. По-видимому, источником таких превращений являются свободные радикалы.

Количественные измерения скорости образования свободных радикалов с помощью их акцепторов хорошо известны и подробно рассмотрены в работах [7–16]. Однако использование для этих целей нитроксильных и феноксильных радикалов при высокой температуре расплава полимера невозможно из-за их низкой термической стабильности.

В настоящей работе в качестве акцептора радикалов полимера использован радикал триперхлорфенилметила, отличающийся большой термической стабильностью. Исследовано поведение этого радикала в расплаве ПП при высоких температурах (около 200°C), определена скорость его гибели в зависимости от исходной концентрации радикала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радикальный процесс, происходящий в расплаве ПП в присутствии триперхлорфенилметильного (ТПХФМ) радикала, изучали двумя способами: измеряя ЭПР-спектры радикалов в расплаве ПП, находящемся непосредственно в резонаторе

E-mail: goldberg@sky.chph.ras.ru (Гольдберг Владимир Михайлович).

ЭПР-спектрометра, и анализируя продукты взаимодействия макромолекул ПП и ТПХФМ-радикала после выдержки расплава при высокой температуре.

ПП марки Moplen имел следующие молекулярно-массовые характеристики: $M_w = 1.36 \times 10^5$, $M_w/M_n = 4.44$, определенные методом температурного осаждения полимера из раствора [17]. Полимер не подвергали предварительной химической очистке, так как по результатам спектрофотометрического анализа его пленок в полимере не содержалось значительного количества примесей.

ТПХФМ-радикал имел спектр с узким синглетом [18]. Высота пика в спектре пропорциональна концентрации парамагнитных центров. Радикал синтезировали по прописи, указанной в работе [19], его свойства описаны в работах [18, 19]. Спектры радикала измеряли с помощью автоматизированного ЭПР-спектрометра, разработанного в ИХФ РАН.

Растворы ТПХФМ в таких растворителях, как гептан, гексан, этиловый спирт, оказались нестабильными. В них постепенно уменьшалась концентрация парамагнитных центров. Этот процесс наблюдали после экспозиции на свету запаянной ампулы с раствором радикала в инертной среде (аргон). Гибель радикалов объясняется, по всей видимости, фотохимическими процессами. С течением времени окраска раствора менялась от ярко-пурпурной до оранжевой, что давало возможность проводить спектрофотометрическое определение концентрации радикалов.

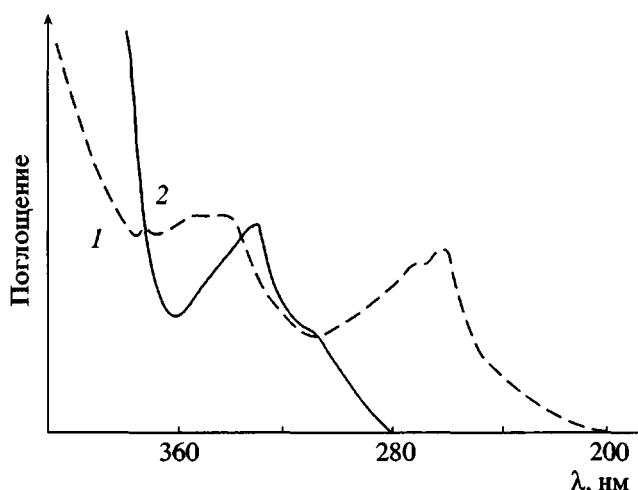


Рис. 1. Спектры поглощения стабильного ТПХФМ-радикала r^{\cdot} (1) и его углеводорода rH (2), растворенных в гептане.

Для предотвращения возможных изменений концентрации радикалов в процессе подготовки эксперимента радикал вводили в ПП сухим методом: порошкообразный полимер и кристаллы ТПХФМ тщательно перетирали в ступке и затем прессовали в инертной среде в отсутствие света при 200°C .

С помощью УФ-спектрофотометрии в области полос поглощения при 250 и 300 нм [20] также определяли концентрации веществ, образующихся в ПП при его взаимодействии с ТПХФМ-радикалом.

Спектры поглощения ТПХФМ-радикала и соответствующего ему углеводорода rH , растворенных в гептане, приведены на рис. 1. Коэффициент экстинкции для углеводорода rH в гептане при длине волн $\lambda = 290\text{--}300$ нм равен 1075 л/моль см, а для ТПХФМ-радикала в том же растворителе и в той же области длин волн – 2600 л/моль см. Коэффициент экстинкции для углеводорода rH в пленке ПП при длине волны 250 нм составляет 1070 кг/моль см.

Большую сложность представляет собой расчет коэффициента экстинкции продукта рекомбинации радикалов ТПХФМ и ПП – rR , поскольку выделить его из полимера не удается. В связи с этим точность определения концентрации молекул rR невысока. Однако можно полагать, что поскольку в исходном ПП указанные полосы практически отсутствуют, возможная ошибка невелика.

Концентрацию продукта рекомбинации rR находили по поглощению света при $\lambda = 250$ нм, считая коэффициент экстинкции равным 1070 кг/моль см, как и для углеводорода rH , содержащегося в полимере.

Образцы для анализа готовили следующим образом: навеску ПП, содержащую стабильный радикал при концентрации $[r^{\cdot}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/кг, прогревали в инертной среде при 260°C в течение фиксированного времени. Из прогретых образцов прессовали пленки толщиной 50–100 мкм. При 290 и 250 нм определяли ориентировочное количество продуктов реакции в пленке. Затем пленки подвергали экстракции в кипящем гептане в течение 6 ч. После сушки и фильтрования экстракта находили содержание золь- и гельфракций в образце.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение поведения ТПХФМ-радикала в расплаве ПП в инертной среде (аргон) при $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ с помощью количественного анализа ЭПР-спектров показало, что радикал в таких условиях расходуется со значительной скоростью. Кинетика его расходования хорошо аппроксимируется законом мономолекулярной реакции (рис. 2). Линейная зависимость начальной скорости процесса от исходной концентрации радикала выполняется в достаточно широком диапазоне (рис. 3). Эти результаты дают основание предположить, что наиболее вероятный механизм гибели ТПХФМ-радикала в расплаве ПП соответствует не квадратичной, а псевдомономолекулярной рекомбинации по схеме



где R^{\cdot} – радикал ПП, r^{\cdot} – стабильный ТПХФМ-радикал.

Аналогичный механизм расходования стабильных радикалов (триветично-бутилфеноксильного и азотокисных) был предложен для взаимодействия первого с углеводородами [7] и второго – с полиэтиленом и низкомолекулярными углеводородами [8].

Справедливость предлагаемой схемы, в которой отсутствует реакция рекомбинации макрорадикалов R^\cdot , образованных путем отрыва атома водорода от полимерной цепи, подтверждена спектрофотометрическим анализом продуктов реакции. Количество продукта реакции рекомбинации Rg составляет около 50% от количества прореагировавших стабильных радикалов.

Представленная на рис. 3 зависимость проходит через начало координат, что означает отсутствие радикалов в исходной системе до внесения в нее стабильного радикала. Данные рис. 2 и 3 свидетельствуют также о том, что скорость термического генерирования радикалов в расплаве ПП при 250°C составляет порядка 10^{-7} моль/кг с. Скорость расхода стабильного радикала в расплаве ПП увеличивается с ростом температуры. Энергия активации процесса 72.5 кДж/моль.

Доказать справедливость предложенной схемы взаимодействия стабильного радикала с молекулами ПП можно двумя методами: изучением скорости расхода этого радикала после введения в систему источника других свободных радикалов; количественным исследованием продуктов взаимодействия стабильного радикала и молекул ПП.

В рамках первого метода были изучены два вещества: диазобензол (ДБ) $C_6H_5N=NC_6H_5$ и диазоаминбензол (ДАБ) $C_6H_5NH-N=N-C_6H_5$. Энергии активации разложения этих веществ составляют 120.8 и 124.6 кДж/моль соответственно. Кинетика их разложения изучалась в модельной среде (силиконовом масле) по изменению величины поглощения света при длине волны 315 нм для ДАБ и 350 нм для ДБ.

Введение азосоединений в ПП, содержащий стабильный ТПХФМ-радикал, не изменило скорость расхода этого радикала в системе при 200–240°C. По всей вероятности, в этих условиях ДБ и ДАБ разлагаются без образования радикалов, либо образующиеся при их разложении радикалы (C_6H_5 и C_6H_5-NH) не способны существенно повлиять на происходящие радикальные взаимодействия. Таким образом, данный метод не позволяет подтвердить или опровергнуть предположение о том, что ТПХФМ-радикал погибает только в результате реакции с другими свободными радикалами.

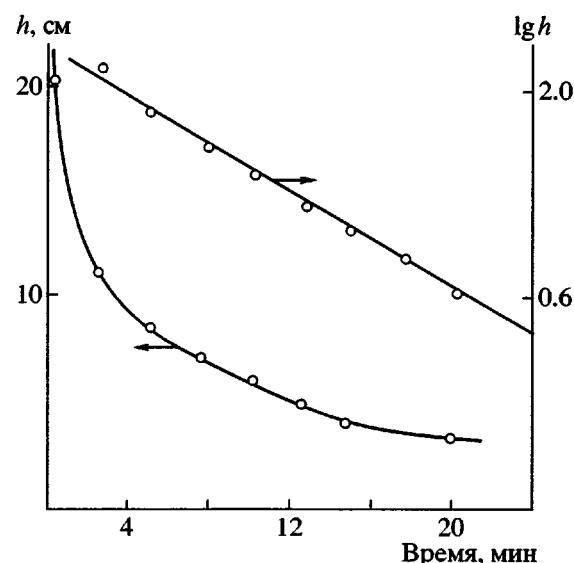


Рис. 2. Кинетическая кривая расхода стабильного ТПХФМ-радикала в ПП при 250°C в вакууме. Начальная концентрация радикала $[r^\cdot]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/кг. h – приведенная интенсивность сигнала образца в ЭПР-спектрометре.

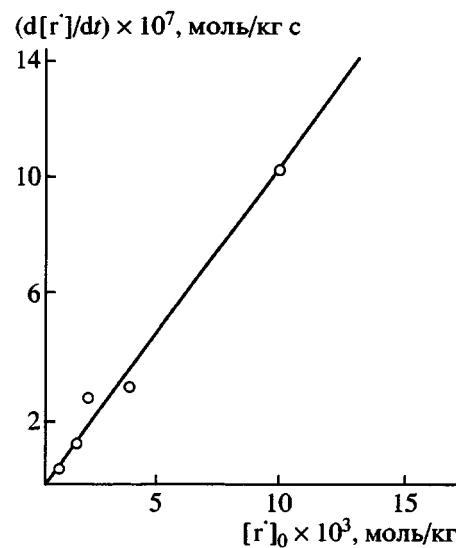


Рис. 3. Зависимость скорости расхода ТПХФМ-радикала в ПП от его начальной концентрации при 250°C.

Второй метод является, по-видимому, более однозначным и доказательным. Скорость изменения концентрации стабильного радикала r^\cdot описывается уравнением

$$-d[r^\cdot]/dt = k_1[r^\cdot][RH] + k_2[R^\cdot][r^\cdot] \quad (3)$$

Поскольку макрорадикалы, образующиеся в реакции (1), рекомбинируют с акцептором (TPХФМ-ра-

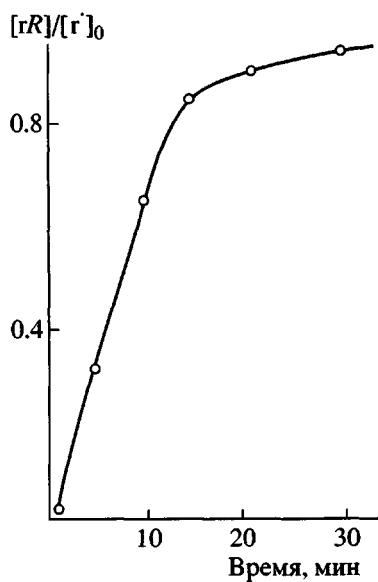


Рис. 4. Кинетика накопления продукта рекомбинации rR в системе ПП-ТПХФМ.

дикалом) по реакции (2), используя для них условие стационарности

$$d[R^\cdot]/dt = k_1[r^\cdot][RH] - k_2[R^\cdot][r^\cdot] \approx 0 \quad (4)$$

и условие $[RH] \approx \text{const}$, можно получить уравнение, описывающее кинетику убыли ТПХФМ-радикала

$$[r^\cdot] = [r^\cdot]_0 \exp(-kt), \quad (5)$$

где $k = 2k_1[RH]$, $[r^\cdot]_0$ – исходная концентрация ТПХФМ-радикала.

Полагая, что продукт рекомбинации rR образуется только за счет расхода радикала r^\cdot , получим зависимость концентрации этого продукта от времени

$$[rR] = [r^\cdot]_0 - [r^\cdot]_0 e^{-kt} = [r^\cdot]_0 (1 - e^{-kt}) \quad (6)$$

Решая уравнение

$$d[rH]/dt = k_1[r^\cdot][RH] \quad (7)$$

с использованием соответствующих подстановок, находим величину концентрации углеводорода $[rH]$ в момент времени t

$$[rH] = 0.5[r^\cdot]_0 (1 - e^{-kt}) \quad (8)$$

Кинетика накопления продукта реакции (2) Rr , который остается на пленке ПП после экстракции, представлена на рис. 4, где по оси ординат отложена концентрация продукта рекомбинации $[rR]$, отнесенная к начальной концентрации стабильного радикала $[r^\cdot]_0$.

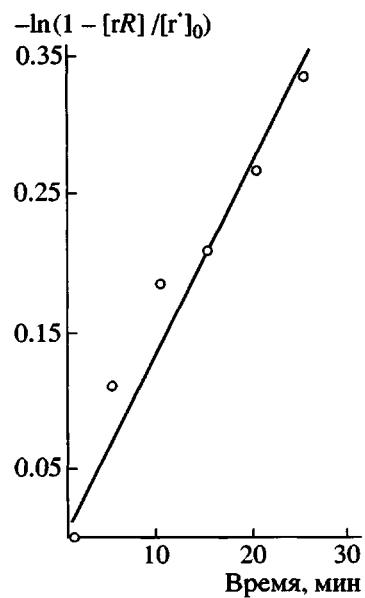


Рис. 5. Кинетика накопления продукта рекомбинации радикалов ПП с ТПХФМ-радикалами в координатах уравнения (6).

Соответствующая зависимость в координатах уравнения (6) имеет удовлетворительную линейную аппроксимацию (рис. 5). С другой стороны, золь-фракция должна содержать углеводород rH и непрореагировавший к данному моменту ста-

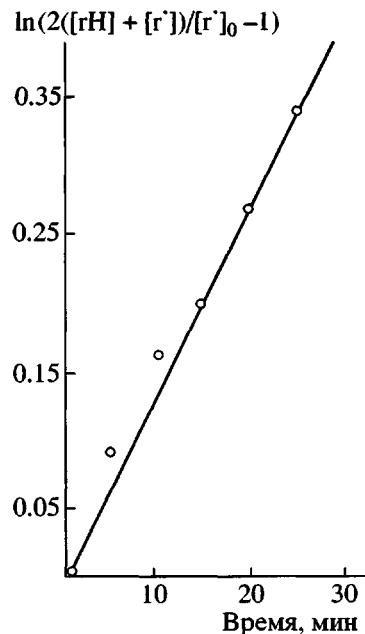


Рис. 6. Кинетика изменения суммарной концентрации непрореагировавших ТПХФМ-радикалов (r') и продуктов реакции радикалов r' с водородом (rH) в координатах уравнения (10).

бильный радикал. Иначе говоря, концентрация продуктов, растворимых в гептане, должна определяться суммой уравнений (5) и (8)

$$[r^\cdot] + [rH] = 0.5[r^\cdot]_0(1 + e^{-kt}) \quad (9)$$

Согласно выражению (9), временная зависимость суммарной концентрации непрореагировавшего ТПХФМ-радикала и образовавшегося углеводорода должна быть линейной в координатах уравнения

$$-\ln[-1 + 2([r^\cdot] + [rH])/[r^\cdot]_0] = kt \quad (10)$$

На рис. 6 представлено это построение, подтверждающее правильность описания процессов, протекающих в системе расплав ПП-ТПХФМ-радикал.

Таким образом, данные по накоплению продуктов взаимодействия ТПХФМ-радикала с макромолекулами ПП и расходу этого стабильного радикала, полученные спектральным анализом, подтверждают правильность предложенной схемы радикальных реакций в среде ПП-ТПХФМ при повышенных температурах (в расплаве полимера) в отсутствие кислорода. Кроме того, подтверждается возможность использования ТПХФМ-радикала для изучения радикальных процессов, протекающих в расплаве ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдберг В.М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985.
2. Блинов Н.Н., Попов А.А., Комова Н.Н., Зайков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1171.
3. Лаврушин Ф.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.
4. Лаврушин Ф.Г., Гольдберг В.М., Акутин М.С., Василенко В.С., Паверман Н.Г., Диккерман Д.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 590.
5. Комова Н.Н., Гольдберг В.М., Ениколова Н.Б., Акутин М.С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 430.
6. Комова Н.Н., Гольдберг В.М., Крючков А.Н., Прут Э.В., Густов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2595.
7. Нейман М.Б., Мамедов Ю.Г., Бланки П., Бучаченко А.Л. Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. № 2. С. 392.
8. Склярова А.Г., Бранзоли Ф., Вассерман А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 1. С. 72.
9. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука, 1986.
10. Дубинская А.М., Бутягин П.Ю., Одинцова Р.Р., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 410.
11. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. Основы и применение. М.: Наука, 1976.
12. Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 2. С. 365.
13. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. М.: Химия, 1972.
14. Ериков В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно затрудненные фенолы. М.: Химия, 1974.
15. Платэ Н.А. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1966.
16. Бучаченко А.Л. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1986.
17. Комова Н.Н., Гольдберг В.М., Лебедева Е.Д., Акутин М.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 654.
18. Ballester M., Riera J., Castaner J., Badia C., Manso J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 93. № 9. P. 2215.
19. Neumann W.P., Uzick W., Zarkadis A.K. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 13. P. 3762.
20. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.

Radical Processes in a Polypropylene Melt

N. N. Komova, V. M. Gol'dberg, V. B. Il'yasova, and G. E. Zaikov

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—It was shown that a stable triperchlorophenylmethyl radical can be used to study radical processes occurring in the polypropylene melt. The kinetics of consumption of this radical in the polypropylene melt is described by the first-order equation. A kinetic scheme of this process was proposed and substantiated. The activation energy and rate constants were determined.