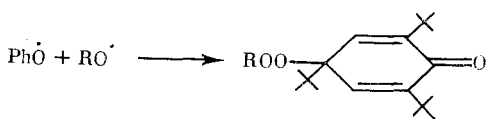
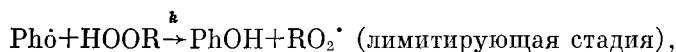


А. П. ГРИВА, Е. Т. ДЕНИСОВ

**КОРРЕЛЯЦИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ
РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ С ЧАСТОТОЙ ВРАЩЕНИЯ
РАДИКАЛА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 24 VII 1974)

В конденсированной фазе (жидкой и твердой) бимолекулярные реакции протекают в две стадии: сначала реагенты попадают в «клетку», а затем реагируют. Богатый экспериментальный материал по кинетике быстрых реакций, типа $R+R$, $R+O_2$ и т. д. (¹⁻³), отражает специфику диффузии реагентов в твердом полимере, но не дает ответа на вопрос, есть ли специфика превращения реагентов в клетке в полимере по сравнению с жидкостью. Для выяснения этого вопроса мы выбрали реакцию 2,4,6-трет.-бутилфеноксила ($Ph\dot{O}$) с гидроперекисной ($ROOH$) группой полимера:



Экспериментально определенный стехиометрический коэффициент этой реакции равен 2. Эта реакция медленная и при равномерном распределении радикала не должна лимитироваться диффузией. Отрыв H от $ROOH$ не сопровождается изменением конфигурации сегмента макромолекулы. Кинетика такой реакции в растворе была нами изучена ранее (⁴).

В настоящей работе использовался изотактический полипропилен (ПП₁) с $M_v=2,8 \cdot 10^5$, степенью кристалличности (χ) 60%, изотактический полипропилен (ПП₂) с $M=4,2 \cdot 10^5$, $\chi=47\%$ и полиэтилен (ПЭ) высокого давления ГОСТ 16337-70, $\chi=36\%$. Для равномерного распределения $Ph\dot{O}$ в полимере его вводили следующим способом. Окисленный полимер выдерживался в растворителе (бензоле) более 7 час., затем в набухший полимер вводился растворенный в бензоле $Ph\dot{O}$, а бензол удалялся из полимера вакуумированием образцов при -30°C в течение 8 час., что обеспечивало практически полное удаление его из ПП₂ и ПЭ. Критерием того, что оставшийся растворитель не влиял на молекулярную подвижность в полимере, служило постоянство формы спектра э.п.р. 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида ($>N-O\cdot$), введенного в полимер так же как $Ph\dot{O}$, при дальнейшем вакуумировании образцов при 22°C . Для изменения молекулярной подвижности в полимере проводились опыты в ПП₁, содержащем 2% и 8% бензола по весу (см. табл. 1). Спектры э.п.р. радикалов ($Ph\dot{O}$ и $>N-O\cdot$) регистрировались на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона. Концентрация $ROOH$ в аморфной фазе полимера определялась подометрически.

Кинетика расщепления $Ph\dot{O}$ в полимере отличается от кинетики в растворе (рис. 1): в полимере $Ph\dot{O}$ расходуется не до конца, несмотря на избыток $ROOH$ в образце и достаточную длительность опытов. Остаточная

концентрация феноксила $[Ph\dot{o}]_{\infty}$ не зависит от температуры. Кинетика расходования $Ph\dot{o}$ хорошо описывается уравнением:

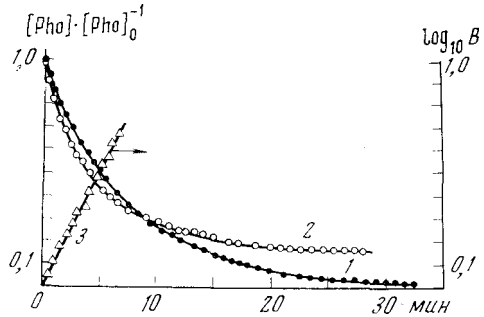
$$-d[Ph\dot{o}]/dt = k_{\text{эксц}} ([Ph\dot{o}] - [Ph\dot{o}]_{\infty}),$$

$k_{\text{эксц}}$ линейно зависит от содержания ROOH в полимере.

Наряду с изучением кинетики реакции, в тех же образцах полимеров было изучено распределение радикалов по образцу. Концентрационное уширение ⁽¹⁾ линий спектров э.п.р. $>N-O\cdot$ позволило измерить его локальные концентрации и оценить ту долю объема полимера, в которой он

Рис. 1. Кинетические кривые расходования $Ph\dot{o}$. 1 — взаимодействие $Ph\dot{o}$ с гидроперекисью кумила в растворе бензола: $t=21,5^{\circ}C$; $[ROOH]=1,7 \cdot 10^{-2}$ мол.л⁻¹; $[Ph\dot{o}]_0=5,0 \cdot 10^{-4}$ мол.л⁻¹; 2 — взаимодействие $Ph\dot{o}$ с гидроперекисными группами ПЭ: $t=19,5^{\circ}C$; $[ROOH]=6,9 \cdot 10^{-2}$ мол.кг⁻¹, $[Ph\dot{o}]_0=5,0 \cdot 10^{-4}$ мол.кг⁻¹; 3 — спрямление кривой 2 в координатах $\log_{10} B-t$, где

$$B = \frac{[Ph\dot{o}]_0 - [Ph\dot{o}]_{\infty}}{[Ph\dot{o}] - [Ph\dot{o}]_{\infty}}$$



находится. Оказалось, что этот объем практически совпадает с объемом аморфной фазы полимера. Следовательно, радикалы находятся и реагируют только в аморфной фазе полимера. Не вступающие в реакцию $Ph\dot{o}$ также находятся в аморфной фазе (об этом свидетельствует то, что по мере расходования феноксильных радикалов форма их спектров э.п.р. не изменяется). Видимо, это области аморфной фазы с низким содержанием ROOH, окруженные кристаллической фазой, что препятствует диффузии $Ph\dot{o}$. Константа скорости реакции вычислялась по формуле:

$$k = 2,3/2 \cdot [ROOH]^{-1} \cdot V_1 \cdot V_2^{-1} \rho_a^{-1} t^{-1} \log_{10} \frac{I - I_{\infty}}{I_0 - I_{\infty}} \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

где I — амплитуда сигнала э.п.р. $Ph\dot{o}$ в момент времени t (I_0 при $t=0$, I_{∞} — в конце опыта), $[ROOH]$ — содержание гидроперекисных групп в мол./кг, ρ_a — плотность аморфной фазы в кг/л, $V_1 \cdot V_2^{-1}$ — доля объема полимера,

Таблица 1

Значения константы скорости реакции $Ph\dot{o} + HOOR \rightarrow PhOH + RO_2^{\cdot}$.
Вращательная и поступательная диффузия нитроксила

Система	Содержание растворителя, %	$V_1 \cdot V_2^{-1}$	$\log_{10} k$ (л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹) *	k_D , л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹	k , л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹	$\nu_{\text{вр}}$, сек ⁻¹
Жидкая фаза (бензол)	100	1,0	$(7,1 \pm 0,4) - (10,9 \pm 0,6) / \theta$ 27° — 75° C, см. (4)	$1,00 \cdot 10^9$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$8,55 \cdot 10^9$
Полипропилен 1 (ПП1)	8	0,24	$(7,8 \pm 0,7) - (12,5 \pm 1,0) / \theta$ 12° — 35° C	$3,96 \cdot 10^8$	$3,78 \cdot 10^{-2}$	$2,38 \cdot 10^9$
	2		$(9,7 \pm 0,8) - (15,5 \pm 1,0) / \theta$ 4° — 32° C			
Полиэтилен	<0,4	0,56	$(10,4 \pm 0,6) - (16,5 \pm 0,8) / \theta$ 1° — 34° C	$7,25 \cdot 10^7$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$4,35 \cdot 10^8$
Полипропилен 2 (ПП2)	<0,4	0,47	$(9,4 \pm 1,0) - (16,0 \pm 2,0) / \theta$ 12° — 23° C	$3,20 \cdot 10^7$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$6,66 \cdot 10^7$

* $\theta = 2,303 RT$.

где идет реакция, $V_1 = V_a(1 - I_0 \cdot I_\infty^{-1})$, V_a — объем аморфной фазы, множитель $(1 - I_0 \cdot I_\infty^{-1})$ учитывает, что замкнутая в кристаллической фазе часть аморфной фазы не содержит гидроперекисных групп. Результаты измерения k_D , k и $\nu_{вр}$ (при 22° С) приведены в табл. 1. Константы скорости реакции в полимерах меньше, чем в жидкой фазе и отличаются для разных образцов полимеров.

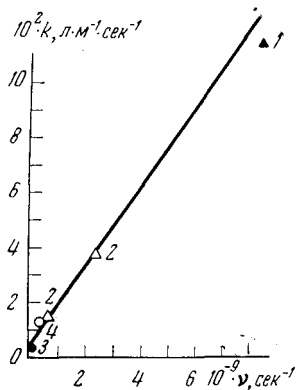


Рис. 2. Корреляция константы скорости реакции с частотой вращения нитроксидов при 22° С. 1 — раствор бензола, 2 — ПП₁, 3 — ПП₂, 4 — ПЭ

Из концентрационного уширения неоднородноуширенных линий спектров э.п.р. $>N-O\cdot$ было выделено уширение (1), связанное только с обменным взаимодействием радикалов. Из этих данных с учетом распределения радикалов по образцу была рассчитана бимолекулярная константа скорости встреч радикалов (k_D) в полимерах и растворе, по методу, описанному в (5) (см. табл. 1). Как видно из данных табл. 1, k на 10 порядков меньше k_D , т. е. изученная реакция и в полимере, как и в растворе, не контролируется поступательной диффузией. Изменение k от одного образца полимера к другому свидетельствует о том, что эта бимолекулярная реакция зависит от того, в каком окружении находятся реагирующие феноксил и гидроперекисная группа.

По форме спектров э.п.р. нитроксидов (5) была определена частота вращения ($\nu_{вр}$) $>N-O\cdot$ в изученных системах. На рис. 2 показана зависимость k от $\nu_{вр}$. Наблюдается линейная корреляция между k и $\nu_{вр}$: чем быстрее вращается радикал в полимерной матрице, тем быстрее он вступает в реакцию. Этот результат является новым и не предсказывается ни теорией столкновений в жидкости, ни теорией активированного комплекса (6).

Корреляцию между скоростью вращения радикала и константой скорости реакции радикального замещения можно интерпретировать следующим образом. Феноксил и гидроперекисная группа, если они находятся в одной клетке, могут прореагировать только тогда, когда они обладают достаточной для этого энергией E и займут необходимую конфигурацию. Стенки клетки «мешают» принять такую конфигурацию, и чем выше «жесткость» стенок клетки, тем больше надо затратить энергии на то, чтобы произошел элементарный акт. С этим согласуются результаты работы (7), где в полипропилене, содержащем более 30% растворителя, константа скорости реакции гальвиноксидов с ROOH полимера такая же, как в растворе.

Энергия активации вращения $>N-O\cdot$, измеренная в интервале температур 17°—97° С, оказалась равной 7 ± 1 ккал/моль (ПЭ) и 8 ± 1 ккал/моль (ПП₂). В хлорбензоле $E_{вр} = 3$ ккал/моль (5). Разность энергий активации вращения радикала в полимере и хлорбензоле практически совпадает с разностью энергий активации для реакции $Ph\dot{O} + HOOR$ в полимере и бензоле (см. табл. 1).

Полученный результат ($k \sim \nu_{вр}$) позволяет представить константу скорости бимолекулярной реакции в конденсированной фазе в следующем виде:

$$k = 6\nu/n \cdot K_{AB} \cdot P_r \cdot P \cdot e^{-(E_r + E)/RT},$$

где ν и n — частота столкновений и число «соседей» в клетке, $P_r \cdot e^{-E_r/RT}$ — вероятность поворота реагентов с реализацией конфигурации активированного комплекса, P — стерический фактор реакции в газовой фазе, K_{AB} — равновесная константа образования пар (А В) в конденсированной фазе

(⁶). Частота поворота зависит от «жесткости» стенок клетки. Поэтому в полимере реакция протекает медленнее и с более высокой энергией активации, чем в растворе, а для одной бимолекулярной реакции в разных полимерах получаются разные константы скорости.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
18 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, Э.п.р. и релаксация стабилизированных радикалов, М., 1972. ² П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Усп. хим., т. 38, 593 (1969). ³ А. И. Михайлов, С. Н. Кузина и др., ДАН, т. 204, 136 (1972). ⁴ A. P. Griva, E. T. Denisov, Int. J. Chem. Kin., v. 5, 869 (1973). ⁵ А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сборн. Успехи химии и физики полимеров, М., 1973. ⁶ A. M. North, The Collision Theory of Chemical Reaction in Liquids, London, 1964. ⁷ В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, ДАН, т. 213, 642 (1973).