

УДК 544.64:542.943

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

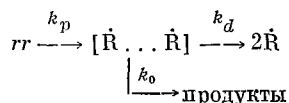
В. А. РОГИНСКИЙ, Е. Л. ШАНИНА, В. Б. МИЛЛЕР

КЛЕТОЧНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАСПАДЕ ИНИЦИАТОРОВ В ТВЕРДОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 7 I 1976)

Изучение клеточного эффекта в твердых полимерных матрицах представляет интерес как для выяснения физических условий протекания реакций в полимерах, так и для кинетического анализа таких практически важных процессов, как старение полимеров, вулканизация, полимеризация на глубоких стадиях и т. д. Если по клеточному эффекту в жидкой фазе имеется обширная информация ^(1, 2), то в твердых полимерах выполнены только отдельные измерения ⁽³⁻⁶⁾.

Кинетическая схема распада инициатора для случая, когда внутриклеточная рекомбинация не приводит к восстановлению исходной молекулы, имеет вид



При этом вероятность выхода радикалов из клетки

$$f = k_d / (k_0 + k_d), \quad (1)$$

где k_0 — величина, обратная «естественному» времени жизни клетки τ_0 (время жизни радикалов до рекомбинации при $f=0$), k_d — для случая чисто диффузионного механизма выхода радикалов из клетки можно представить как $k_d = 1/\tau_d$, где $\tau_d = x^2/6D$ — время, необходимое радикалу с коэффициентом диффузии D , чтобы пройти расстояние x (порядка молекулярного диаметра), которое достаточно для выхода радикала из клетки. Выразив D через вязкость среды η , можно записать $1/f = 1 + a\eta k_0$. В жидкой фазе линейная зависимость $1/f$ от η обычно выполняется ⁽¹⁾, что свидетельствует о независимости k_0 от k_d .

В твердом полимере интенсивность молекулярных движений удобно характеризовать частотой вращения $\nu_{вр}$ стабильного нитроксильного радикала, которая, в свою очередь, может быть найдена из анализа формы его спектра э.п.р. (метод парамагнитного зонда ⁽⁷⁾). В полимерах, как, впрочем, и в жидкой фазе, коэффициент поступательной диффузии D некоторого радикала пропорционален $\nu_{вр}$ парамагнитного зонда в той же матрице ($D = b\nu_{вр}$) ⁽⁸⁾. Тогда уравнение (1) можно записать в виде:

$$f = b\nu_{вр} / (k_0 + b\nu_{вр}), \quad (2)$$

или

$$1/f = 1 + k_0\tau/b, \quad (3)$$

где $\tau = 1/\nu_{вр}$ — время корреляции вращательной диффузии зонда. Для полимеров обычно $f \ll 1$, тогда $k_0 \gg b\nu_{вр}$ и

$$f \simeq b\nu_{вр}/k_0. \quad (4)$$

Возможны два крайних случая: 1) в твердом полимере, как и в жидкой фазе, k_0 не зависит от интенсивности молекулярных движений, тогда

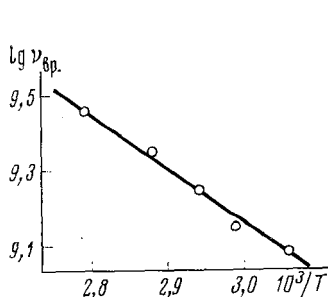


Рис. 1

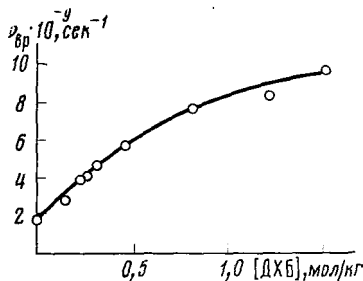


Рис. 2

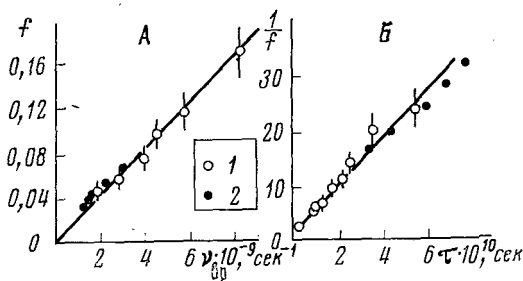


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $v_{\text{вр}}$ R_2NO от температуры в ПП

Рис. 2. Зависимость $v_{\text{вр}}$ R_2NO от концентрации *о*-дихлорбензола в ПП

Рис. 3. Зависимость выхода радикалов из клетки при распаде ГППП (65°) от $v_{\text{вр}}$ R_2NO (А) и τ (Б). Величины $v_{\text{вр}}$ и τ изменялись введением *о*-дихлорбензола (1) и изменением температуры (2)

$f \sim v_{\text{вр}}$; 2) рекомбинация радикалов в клетке может быть затруднена по сравнению с жидкой фазой из-за уменьшения интенсивности молекулярных движений. Если, например, рекомбинация в клетке лимитируется вращением радикалов ($k_0 = c v_{\text{вр}}$), то при достаточно малых $v_{\text{вр}}$ вероятность выхода из клетки $f = b v_{\text{вр}} / c v_{\text{вр}} = b/c$ становится независимой от $v_{\text{вр}}$. Таким образом, изучение зависимости f от $v_{\text{вр}}$ может дать полезную информацию о характере внутриклеточных процессов в полимерной матрице.

Измерялся выход радикалов из клетки при распаде твердой гидроперекиси полипропилена (ГППП), полученной иницированным при 80° (инициатор — азобисизобутиронитрил) окислением порошка изотактического ПП (степень кристаллическости 0,60, характеристическая вязкость в декалине при $135^\circ\text{C} - 1,53$). Концентрация ГППП — 0,40 мол/кг. Вероятность выхода радикалов из клетки находили как отношение $k_{\text{ин}}/2k_p$, где $k_{\text{ин}}$ — константа скорости иницирования, k_p — константа скорости брутто-процесса разложения, равная для ГППП по данным (8) $2,1 \cdot 10^{10} \exp(-25000/RT)$ сек $^{-1}$. Скорость иницирования определялась методом э.п.р. по начальной скорости расходования стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила (R_2NO) в инертной атмосфере. В этих условиях R_2NO реагируют только с радикалами, возникающими при распаде ГППП (или другого инициатора). Об этом свидетельствуют отсутствие гибели R_2NO в отсутствие инициатора и независимость определенной таким образом величины $k_{\text{ин}}$ от начальной концентрации R_2NO (от $\sim 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ мол/кг).

Время корреляции вращения парамагнитного зонда-радикала R_2NO определялось по формуле (7):

$$\tau = 1/v_{\text{вр}} = 6,6 \cdot 10^{-10} \Delta H(+1) ([I(-1)/I(+1)]^{0,5} - 1) \text{ сек.},$$

где $\Delta H(+1)$ — полуширина компоненты спектра э.п.р. в слабом поле (гс), $I(+1)$ и $I(-1)$ — интенсивности крайних компонент соответственно в слабом и сильном полях.

Частота вращения зонда $v_{\text{вр}}$ задавалась как изменением температуры (рис. 1), так и путем введения в ПП химически инертного растворителя (рис. 2). Последний метод, позволяющий изменять молекулярную подвиж-

ность в твердом полимере в широком интервале, использовался нами ранее ⁽¹⁰⁾. На рис. 3 приведена зависимость вероятности выхода радикалов из клетки от $\nu_{вр}$ и τ *. Можно видеть, что линейная зависимость f от $\nu_{вр}$ и $1/f$ от τ удовлетворительно выполняется, причем точки, относящиеся к двум различным способам изменения $\nu_{вр}$, практически ложатся на одну прямую. Выполнение уравнений (3) и (4) означает, что в исследованном диапазоне изменений молекулярной подвижности «естественное» время жизни клетки не зависит от жесткости среды.

Аналогичный вывод может быть сделан из сопоставления энергий активации вращения зонда ($E_{вр}=6,1\pm 1,0$ ккал/моль, по данным рис. 1) и собственно процесса выхода радикалов из клетки ΔE при распаде различных инициаторов в матрице ПП (табл. 1) **. Последняя величина, очевидно, равна разнице энергий активации процессов инициирования $E_{ин}$ и брутто-размножения инициатора E_r . Видно, что значения ΔE для всех трех инициаторов близки и практически не отличаются от $E_{вр}$. Это означает, что $k_{ин}$, а следовательно, и f изменяются пропорционально частоте вращения зонда.

Нечувствительность «естественного» времени жизни клетки к изменению молекулярной подвижности в окружающей среде говорит об известной автономии клетки в ПП. Микрообласть полимерной матрицы, в которой находится гидроперекисная группа (или молекула низкомолекулярного инициатора), по-видимому, может рассматриваться как некий дефект, свойства которого слабо изменяются при изменении молекулярной подвижности остальной части полимерной матрицы.

Оценим «естественное» время жизни клетки при распаде ГППП. В отсутствие растворителя при 65°С $f=0,043$ и $\nu_{вр}=1,8\cdot 10^9$ сек⁻¹. Согласно формуле (1), $k_0=(1/f-1)k_d=22 k_d$. Величину k_d оценим, предположив, что величина D для радикалов, образующих клетку, не отличается от D для R_2NO . По данным ⁽⁷⁾ для R_2NO $D=2,5\cdot 10^{-15}$ $\nu_{вр}/6$ см²/сек, откуда $D=7,5\cdot 10^{-7}$ см²/сек ***. Приняв, что расстояние, которое достаточно пройти радикалу для выхода из клетки, -7 Å, имеем $k_d=9,2\cdot 10^8$ сек⁻¹, $k_0=2,0\cdot 10^{10}$ сек⁻¹ и $\tau_0=5\cdot 10^{-11}$ сек ****. Последняя величина не отличается заметно от τ_0 в жидкой фазе ^(1, 12).

Столь малое значение τ_0 означает, что выход радикалов из клетки в полимерной матрице (как и в жидкости ^(1, 12)) осуществляется в основном по диффузионному механизму. Только очень быстрые реакции рас-

* При концентрации растворителя *о*-дихлорбензола свыше 5–7 мол/кг наблюдали практически изотропный спектр э.п.р. радикала R_2NO и точные измерения $\nu_{вр}$ становятся невозможными. Величина f в этих условиях достигает 1, что согласуется с данными работы ⁽¹¹⁾. Увеличение $k_{ин}$ при введении растворителя не связано с ростом k_r , поскольку величина k_r не изменяется даже при переходе от твердой ГППП к растворам ⁽¹¹⁾.

** Более подробные данные будут опубликованы в журнале «Высокомолекулярные соединения».

*** Не должно удивлять, что величина D на 1–2 порядка выше коэффициентов диффузии в ПП низкомолекулярных веществ близкого молекулярного веса, найденных в работе ⁽¹⁾ с использованием радиоактивных меток. Определенная нами величина D , по-видимому, характеризует перемещение на расстояние порядка молекулярного диаметра в аморфной фазе, в то время как D в ⁽¹³⁾ относится к макродиффузии. Последняя величина, очевидно, должна быть принципиально выше, поскольку перемещение молекулы на большие расстояния связано с преодолением дополнительных препятствий – дефектов, кристаллических областей и т. д.

**** Близкая величина τ_0 получается для распада АИБН в ПП.

Таблица 1

Энергия активации (ккал/моль)
генерации радикалов при распаде
различных инициаторов в ПП

Инициатор	$E_{ин}$	E_r	ΔE	f^{65°
ГППП	30,6±1,0	25,0 ⁽⁹⁾	5,6	0,043
АИБН	36,8±1,5	30,8 ⁽²⁾	6,0	0,020
<i>о</i> -ХП *	35,5±1,5	30,5	5,0	0,148

* трет.-бутилперокси-1,3,5-три-трет.-бутил-циклогексади-3,5-ен-2-он.

пада радикала ($k > 10^8$ сек⁻¹) или бимолекулярные реакции радикала с окружающими молекулами М ($k > 10^7$ кг/моль·сек при [М] = 10 мол/кг) могут конкурировать с диффузией радикалов из клетки и влиять на величину f .

Таким образом, кинетические закономерности внутриклеточных процессов в матрице ПП не отличаются принципиально от жидкой фазы. Это, однако, не исключает, что такие различия могут появиться в случае более жестких полимерных матриц.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. B. Lorand, In.: Progress in Inorg., Chem., v. 17, Part 2, 207 (1973).
- ² Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
- ³ Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., т. А11, 946 (1968).
- ⁴ Е. Niki, C. Decker, F. R. Mayo, J. Polym. Sci. A1, v. 11, 2813 (1973).
- ⁵ А. М. Толкс, В. С. Пудов, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., № 3, 350 (1973).
- ⁶ О. Н. Карпузин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтоз, Высокомолек. соед., т. А13, 22 (1971).
- ⁷ А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
- ⁸ А. L. Kovarskii, A. M. Wasserman, A. L. Vuchachenko, J. Mag. Res., v. 7, 225 (1972).
- ⁹ В. С. Пудов, Канд. дисс., М., ИХФ АН СССР, 1963.
- ¹⁰ В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, ДАН, т. 213, 642 (1973); т. 215, 1164 (1974).
- ¹¹ J. C. W. Chien, H. Jabloner, J. Polym. Sci., A1, v. 6, 393 (1968).
- ¹² Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
- ¹³ В. А. Gromov, V. B. Miller et al., Int. J. Appl. Rad. and Isotopes, v. 13, 281 (1962).