

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ**

**I. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ РАДИКАЛОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ**

Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский

В течение последних лет метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) был с успехом применен для выяснения строения свободных радикалов, образующихся при воздействии инициирующего излучения на твердые вещества. При этом было обнаружено, что стабильность свободных радикалов и, следовательно, их максимальная концентрация очень сильно зависит как от свойств самих образующихся радикалов, так и от свойств твердой матрицы, окружающей их. Наиболее существенным параметром, характеризующим свойства матрицы по отношению к рекомбинации радикалов, является коэффициент диффузии отдельных молекул в матрице. Для изучения же химической активности радикалов в данной матрице необходимо было найти пути измерения констант скоростей отдельных элементарных реакций этих радикалов, исключив при этом влияние диффузии. Решение этих общих задач было предпринято нами на примере исследования свойств радикальной системы, образующейся при облучении политетрафторэтилена (тефлона). Ранее было показано [1, 2], что под воздействием излучения в этом веществе образуются весьма устойчивые радикалы, способные при взаимодействии с кислородом переходить также в очень устойчивые перекисные радикалы. Возможность точного измерения по ходу процесса изменений концентраций обоих радикалов методом ЭПР привела нас к мысли о том, что именно на этом примере может быть проведено разделение диффузии и процесса взаимодействия радикала с молекулами из газовой фазы. В настоящем сообщении описываются некоторые особенности применявшимися нами кинетических измерений при помощи метода ЭПР и приводятся результаты по определению коэффициента диффузии кислорода в тефлон. Поскольку таких данных, насколько нам известно, в литературе не имеется, они могут иметь и самостоятельный интерес. С другой стороны, определение точных значений коэффициента диффузии кислорода в тефлоне позволило, как это будет показано в следующем сообщении, определить значение констант скоростей элементарных реакций радикалов в облученном тефлоне.

Введение

Как было показано ранее [1, 2], действие ионизирующего облучения на тефлон приводит к разрыву C—F-связей и образованию радикалов типа $\sim\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2\sim(\text{R})$, спектр ЭПР которых представляет собой при температурах выше 0° частичное наложение двух квинтиплетов с соотношением интенсивности компонент $1:4:6:4:1$. Взаимодействие ради-

калов $\cdot\ddot{R}$ с кислородом приводит к образованию радикалов перекисного типа $\cdot\ddot{R}O_2$, спектр которых представляет собой асимметричный синглет с $g_{sp} = 2,017 \pm 0,003$. Оба радикала, $\cdot\ddot{R}$ и $\cdot\ddot{R}O_2$, весьма стабильны вплоть до температур, близких к температуре плавления тефлона ($\sim 320^\circ$). Спектры ЭПР для них даже в случае наложения могут быть легко идентифицированы, что позволяет, как это будет показано ниже, производить достаточно точные измерения в широком интервале температур и концентраций $\cdot\ddot{R}$ и $\cdot\ddot{R}O_2$. Все это значительно расширяет возможности для исследования их превращений.

Методика эксперимента

Опыты проводили на спектрометре ЭПР с высокочастотной модуляцией магнитного поля, работающем на длине волн 3,2 см с цилиндрическим резонатором типа H_{011} [3]. Образец помещали на дно специальной

стеклянной ампулы, связанной с вакуумной установкой для откачки и выпуска газов (рис. 1). Температуру образца поддерживали путем обдува ампулы с образцом струей подогретого воздуха или азота. Контроль температуры осуществлялся термопарой, смонтированной в тонком кварцевом капилляре так, что спай находился в центре образца. Все измерения интенсивностей линий ЭПР производили относительно эталона, в качестве которого был использован моноокристалл соли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Моноокристалл был ориентирован в магнитном поле таким образом, чтобы линия paramagnитного поглощения эталона не накладывалась на спектр радикалов $\cdot\ddot{R}$ и $\cdot\ddot{R}O_2$. Моноокристалл $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ был запаян в тонкостенный плоский капилляр, который, в свою очередь, был укреплен в круглом капилляре. При проведении измерений при различных температурах температуру эталона поддерживали одинаковой путем продувания струи холодного воздуха по круглому капилляру.

В наших измерениях были использованы образцы тефлона, облученного в вакууме при 77° К на γ -источнике Co^{60} дозой ~ 20 мегарентген. Часть опытов была проведена на образцах, облученных дозой 40 мегарентген, од-

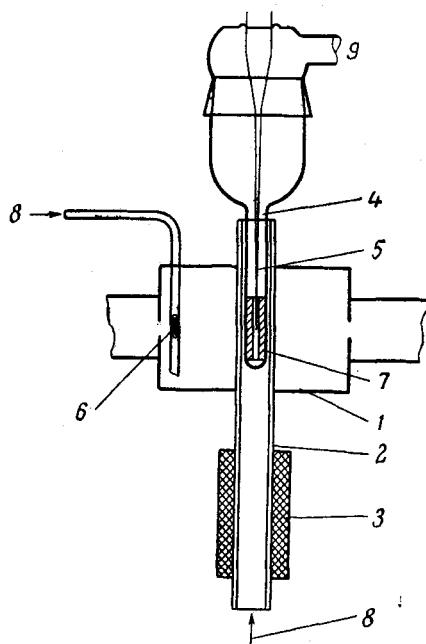


Рис. 1. Система для откачки, выпуска газов и терmostатирования образца в резонаторе:

1 — резонатор; 2 — кварцевая трубка; 3 — печь; 4 — стеклянная ампула; 5 — термопара медь-константан; 6 — эталон ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$); 7 — образец; 8 — воздушному компрессору; 9 — к вакуумной установке

нако существенных отличий в полученных результатах при увеличении дозы в два раза обнаружено не было. Для исследования диффузии были использованы образцы в виде цилиндра с $d = 3,5$ мм, $l = 15$ мм. В ходе опытов мы использовали также то обстоятельство, что при температурах 150 — 200° равновесие $\cdot\ddot{R} + O_2 \rightleftharpoons \cdot\ddot{R}O_2$ в значительной мере сдвинуто в сторону $\cdot\ddot{R}$, что позволяет путем откачки образца при этих температурах в течение нескольких часов полностью перевести $\cdot\ddot{R}O_2$ в $\cdot\ddot{R}$ и восстановить таким образом исходные свойства образца. Для

получения более полных данных мы провели измерения на ряде образцов тefлона, облученных в идентичных условиях. Результаты, полученные на различных образцах, вполне удовлетворительно согласуются.

Методика количественного расчета по экспериментальным данным

Типичная запись первой производной спектра одного из исследованных образцов, содержащих \dot{R} и \dot{RO}_2 , показана на рис. 2. Во всех измерениях принимали, что амплитуды первых производных линий — I_α и I_β — пропорциональны концентрациям радикалов RO_2 и \dot{R} , соответственно. Более точные соотношения могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} [\dot{RO}_2] &= \gamma_\alpha \omega_\alpha^2 I_\alpha, \\ [\dot{R}] &= \gamma_\beta \omega_\beta^2 I_\beta, \end{aligned} \quad (1)$$

где I_α , I_β — амплитуды первой производной соответствующих линий; ω_α , ω_β — ширины соответствующих линий; γ_α , γ_β — коэффициенты, зависящие от формы линии, числа компонент и их относительных интенсивностей в спектрах ЭПР радикалов RO_2 и \dot{R} .

Во всех измерениях мы предполагаем, что коэффициенты γ_α , γ_β , ω_α , ω_β не меняются во времени в ходе процессов диффузии или реакции. Если на опыте фиксируется изменение во времени одной или обеих концентраций, как например, в случае диффузии, то закон сохранения для радикалов дает:

$$[\dot{R}] + [\dot{RO}_2] = [\dot{R}]_0,$$

где $[\dot{R}]_0$ — начальная концентрация \dot{R} . Подставляя (1), находим:

$$I_\alpha + \frac{\gamma_\beta \omega_\beta^2}{\gamma_\alpha \omega_\alpha^2} I_\beta = (I_\beta)_0 \frac{\gamma_\beta \omega_\beta^2}{\gamma_\alpha \omega_\alpha^2} *$$

Полагая $\frac{\gamma_\beta \omega_\beta^2}{\gamma_\alpha \omega_\alpha^2} = \beta$, получаем:

$$I_\alpha + \beta \cdot I_\beta = \beta (I_\beta)_0. \quad (2)$$

При кинетических исследованиях [3] часто существенно знать не сами величины $[\dot{R}]$ и $[\dot{RO}_2]$, а их отношение $[\dot{R}]/[\dot{RO}_2]$. Из (1) непосредственно следует, что

$$\frac{[\dot{R}]}{[\dot{RO}_2]} = \beta \frac{I_\beta}{I_\alpha}. \quad (3)$$

Коэффициент β учитывает различие в ширинах, в форме линий и в числе компонент спектров ЭПР радикалов \dot{R} и \dot{RO}_2 . Полагая соответственно $[\dot{R}] = \beta I_\beta$ и $[\dot{RO}_2] = I_\alpha$, мы будем выражать концентрации в относительных, но одинаковых единицах. Зависимость от температуры входит в (2) и (3) также, очевидно, через β , поскольку величины, входящие

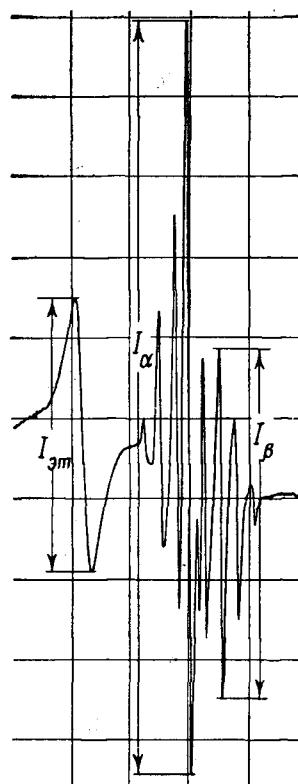


Рис. 2. Спектры радикалов \dot{R} и \dot{RO}_2 . Слева — сигнал эталона

в выражение для β , могут зависеть от температуры¹. Линейная связь между I_α и I_β (2) была проверена экспериментально при протекании различных процессов, приводящих к изменению концентраций \dot{R} и $\dot{R}O_2$ в образце (диффузия кислорода, установление равновесия $\dot{R} + O_2 \rightleftharpoons \dot{R}O_2$, откачка кислорода). Во всех случаях соотношение (2) выполнялось с точностью до ошибки опыта. Одна из экспериментальных зависимостей для случая диффузии кислорода приведена на рис. 3. Таким же способом были найдены значения β при различных температурах. Из графика в координатах $\lg \beta - 1/T$ (рис. 4) следует, что зависимость β от температуры удовлетвори-

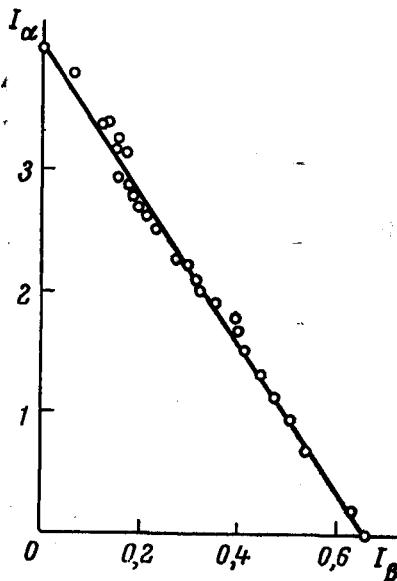


Рис. 3

Рис. 3. Проверка соотношения (2) для процесса диффузии (диффузия в цилиндре при 43°)

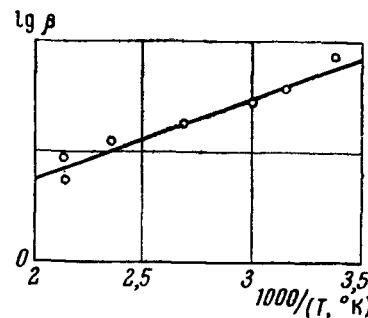


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента β ; $\epsilon_\beta = 1,5 \pm 0,5$ ккал/моль

тельно описывается экспоненциальным законом. По этим данным было найдено, что

$$\beta = 0,4 \cdot e^{\frac{1500 \pm 500}{RT}}$$

Пользуясь этим выражением и уравнением (2), мы получаем таким образом возможность выражать концентрации $[\dot{R}]$ и $[\dot{R}O_2]$ при различных температурах в одинаковых относительных единицах, исходя из соответствующих значений I_α и I_β .

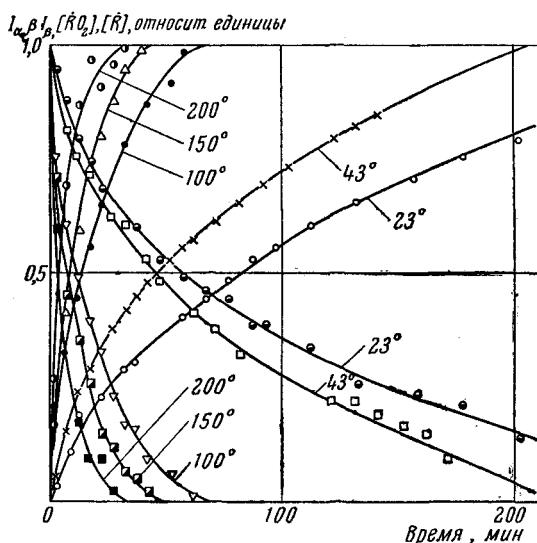
Определение коэффициента диффузии кислорода в облученном тефлоне

Диффузия кислорода в облученный тефлон сопровождается реакцией $\dot{R} + O_2 \rightarrow \dot{R}O_2$. Если время диффузии при этом значительно превышает время реакции при одинаковых температурах, то скорость образования радикалов $\dot{R}O_2$, равная скорости гибели \dot{R} , будет определяться не кон-

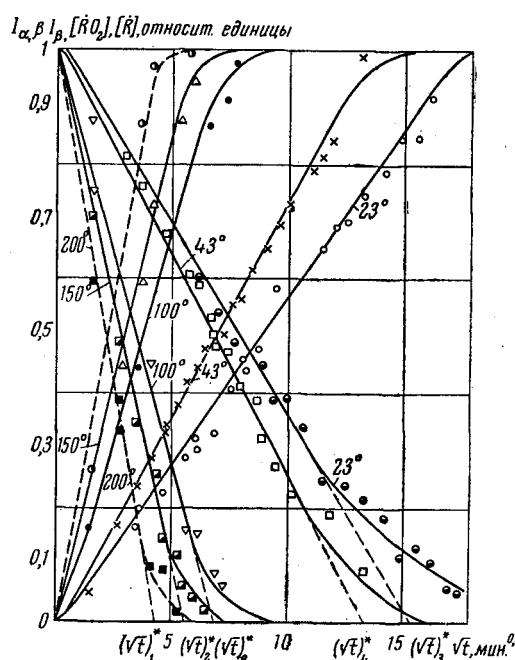
¹ В этом рассмотрении мы предполагаем, что зависимости I_α и I_β от температуры по закону Кюри-Вейса совпадают, что справедливо, вообще говоря, если положить $\Theta_{\dot{R}} = \Theta_{\dot{R}O_2}$. Поскольку для радикалов исследуемого типа $\Theta \approx 0$, это приближение, по-видимому, оправдано. Если, однако, $\Theta_{\dot{R}} \neq \Theta_{\dot{R}O_2}$, то все рассуждения остаются теми же, за тем исключением, что в β войдет дополнительный безразмерный множитель, зависящий от температуры $(T - \Theta_{\dot{R}O_2}) / (T - \Theta_{\dot{R}})$. Поскольку, как будет показано ниже, β при различных температурах определяется непосредственно из опытных данных, возможное влияние этого множителя автоматически учитывается в нашем рассмотрении.

стантой скорости этой реакции, а скоростью диффузии кислорода в образец. Как показано ниже, для цилиндрического образца диаметром 3,5 мм время диффузии при комнатной температуре и атмосферном давлении составляет ~ 200 мин., а время реакции в тех же условиях ~ 10 сек. Из этого следует, что в случае достаточно массивных образцов по ходу кинетики перехода \dot{R} в \dot{RO}_2 можно непосредственно следить за диффузией кислорода в образец. При этом, как будет показано ниже, ввиду большой скорости процесса $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO_2$ можно считать, что в той части образца, в которую к моменту времени t успело проникнуть достаточно большое количество кислорода, практически все радикалы \dot{R} превращаются в \dot{RO}_2 .

Рис. 5. Кинетика диффузии кислорода в облученный тефлон при различных температурах



Исследование диффузии кислорода в облученный тефлон было проведено в температурном интервале 23—200° при атмосферном давлении. На рис. 5 приведены кинетические кривые диффузии в координатах $I_\alpha, \beta I_\beta - t$.



Как видно из рис. 6, в достаточно широком интервале превращений имеет место линейная зависимость концентраций радикалов от \sqrt{t} . Во всем исследованном интервале температур наблюдается симбатность роста концентраций $\dot{R}O_2$ с падением \dot{R} .

Кроме того, как указывалось ранее, имеет место полная регенерация \dot{R} посредством откачки образца при 150—200°. Эти два результата указывают на отсутствие каких-либо дополнительных процессов, приводящих к гибели \dot{R} или $\dot{R}O_2$ в этих условиях.

Рис. 6. Анаморфозы кинетики диффузии кислорода

Для объяснения наблюдавшихся на опыте кинетических кривых изменения $\dot{R}O_2$ и \dot{R} и для вычисления по ним коэффициента диффузии O_2 рассмотрим, каким образом средняя концентрация радикала $\dot{R}O_2$, определяемая при выполнении указанных выше условий глубиной проникно-

вения кислорода в образец, связана с расстоянием, на которое продиффундировала молекула O_2 за время t . Пусть за время t в обычном необлученном тефлоне молекула кислорода продиффундировала на расстояние $x = r_0 - r$, где r_0 — радиус цилиндра¹. Тогда среднюю концентрацию $\dot{R}O_2$ по всему образцу можно записать в виде:

$$\overline{[\dot{R}O_2]}_t = \overline{[\dot{R}]}_0 \frac{V_x}{V_0} = \overline{[\dot{R}]}_0 \frac{r_0^2 - r^2}{r_0^2},$$

или при $x \ll r_0$ имеем:

$$\overline{[\dot{R}O_2]}_t = 2 \overline{[\dot{R}]}_0 \frac{x}{r_0}. \quad (4)$$

Для нахождения кинетического закона $[\dot{R}O_2] = f(t)$ воспользуемся соотношением Эйнштейна, связывающим среднее расстояние, на которое продиффундировала частица за время t с коэффициентом диффузии D :

$$x^2 = A \cdot D t, \quad (5)$$

где A — численный коэффициент, зависящий от формы образца. Из (5) и (4) находим:

$$\overline{[\dot{R}O_2]}_t = 2 \overline{[\dot{R}]}_0 \frac{1}{r_0} \sqrt{ADt} \quad (6)$$

или, переходя к измеряемым на опыте величинам, получаем:

$$(I_\alpha)_t = 2\beta (I_\beta)_0 \frac{1}{r_0} \sqrt{ADt}, \quad (7)$$

$$(I_\beta)_t = (I_\beta)_0 \left[1 - \frac{2}{r_0} \sqrt{ADt} \right]. \quad (8)$$

Таким образом, в координатах I_α , $\beta I_\beta - \sqrt{t}$ кинетика диффузии на начальном участке действительно должна быть прямолинейной. Очевидно, что для больших глубин превращений формула (4) уже не будет выполняться, поскольку в этом случае нельзя считать $x \ll r_0$. Для $x \approx r_0$ вопрос о кинетическом законе $[\dot{R}O_2] = f(t)$ или $[\dot{R}] = \phi(t)$ не имеет смысла, так как при этом отношение $[\dot{R}O_2]/[\dot{R}]$ становится постоянным при каждой заданной температуре в силу равновесия $\dot{R}O_2 \rightleftharpoons \dot{R} + O_2$.

На опыте отклонение от линейности (рис. 6) наблюдается при $x \approx 0,5 r_0$. По кинетическим кривым диффузии можно рассчитать коэффициент диффузии кислорода в облученный тефлон. Наклон прямолинейных участков кинетических кривых (рис. 6), как это следует из формул (7) и (8), связан с коэффициентом диффузии следующим соотношением:

$$k = 2\beta (I_\beta)_0 \frac{1}{r_0} \sqrt{AD}. \quad (9)$$

Если обозначить через $(\sqrt{t})^*$ значение \sqrt{t} , соответствующее пересечению с осью абсцисс прямой, полученной путем экстраполяции линейного участка кинетики $[\dot{R}] = F(\sqrt{t})$ (см. рис. 6), то для k имеем выражение:

$$k = \frac{\beta (I_\beta)_0}{(\sqrt{t})^*}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) получаем:

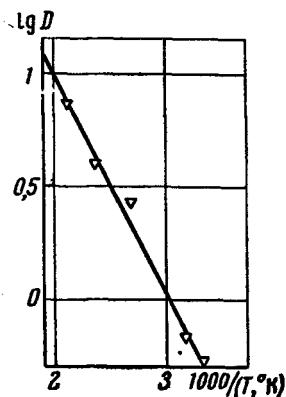
$$D = \frac{1}{4A} \left[\frac{r_0}{(\sqrt{t})^*} \right]^2. \quad (11)$$

¹ В случае диффузии через предварительно облученный образец картина диффузии остается той же. Однако в слое толщиной x все радикалы \dot{R} переходят в $\dot{R}O_2$, что и фиксируется применяемым нами методом. Следует иметь в виду, что в слое x концентрация растворенного кислорода много больше, чем \dot{R} и $\dot{R}O_2$.

Коэффициент A для цилиндрического образца можно принять равным 5,8 (этую величину можно получить, положив показатель экспонента первого члена в точном решении задачи о диффузии в цилиндре [4] равным единице). Определив коэффициент диффузии для различных температур из кинетических данных, можно вычислить предэкспонент и энергию активации диффузии. Данные хорошо укладываются на прямую в координатах $\lg D - 1/T$ (рис. 7). Из тангенса наклона логарифмической анаморфозы определяется энергия активации диффузии ϵ_d . Окончательное выражение для коэффициента диффузии кислорода в тефлоне, облученный дозой 20 мегарентген, получается в виде:

$$D = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} e^{-\frac{4600 \pm 500}{RT}} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в облученном тефлоне; $\epsilon_d = 4,6 \pm 0,5$ ккал/моль. По оси ординат: $7 + \lg D$



При дозе 40 мегарентген измерения были проведены только при 163°. Значение D при этом практически совпало со значением, полученным при той же температуре на образце, облученном дозой 20 мегарентген. Это указывает, по-видимому, на то, что изменение дозы в два раза в данном случае не приводит к существенному изменению решетки.

Выводы

Метод ЭПР применен для исследования взаимодействия радикалов в твердой фазе с молекулами газовой фазы. Предложена методика расчета кинетических и диффузионных констант по спектрам ЭПР.

Экспериментально изучен процесс диффузии кислорода в облученный тефлон и найдено значение предэкспоненциального множителя (D_0) и энергии активации диффузии (ϵ_d).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.
- H. N. Rexroad, W. Gogdy, J. Chem. Phys., 30, 399, 1959.
- А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, ПТЭ, 1959, 92.
- P. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд. ин. лит., М., 1948.

STUDIES OF FREE RADICAL REACTIONS IN IRRADIATED POLYTETRAFLUOROETHYLENE. I. APPLICATION OF THE ELECTRON RESONANCE (ER) METHOD IN INVESTIGATIONS INTO THE CONVERSION OF RADICALS AND DETERMINATION OF THE COEFFICIENT OF DIFFUSION OF OXYGEN IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Yu. D. Tsvetkov, Ya. S. Lebedev, V. V. Voevodskii

Summary

The ER method has been applied in studying the interaction of radicals in the solid state with molecules in the gaseous state. A method of computing the kinetic and diffusion constants from the ER spectra has been proposed. The process of oxygen diffusion in the irradiated teflon has been experimentally investigated and values have been obtained for the pre-exponential factor and activation energy of the process.