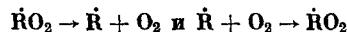


**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ**

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ



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

Известно, что под действием ионизирующего излучения в политетрафторэтилене(тефлоне) образуется стабильный фторалкильный радикал $\sim CF_2 - \dot{C}F - CF_2 \sim$, обозначаемый в дальнейшем через \dot{R} . В присутствии кислорода этот радикал переходит в перекисный радикал: $\sim CF_2 - CF(O\dot{O}) - CF_2 \sim$, который мы будем обозначать через $\dot{R}O_2$.

Кинетика реакции присоединения O_2 не может быть изучена непосредственно, так как реакция идет очень быстро (как будет показано ниже, время этой реакции составляет 20 сек. при комнатной температуре). Лимитирующей стадией в этом случае является диффузия кислорода в образец, что и было использовано нами для изучения диффузионных характеристик тefлона [1]. Поэтому, чтобы получить данные, относящиеся непосредственно к кинетике взаимопревращения радикалов, мы изучили равновесие между радикалами и обратную реакцию распада перекисного радикала, которая при не очень высоких температурах идет медленнее, чем диффузия кислорода из образца.

Изучение равновесия $\dot{R}O_2 \rightleftharpoons \dot{R} + O_2$

При атмосферном давлении и комнатных температурах равновесие $\dot{R}O_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \dot{R} + O_2$ полностью смешено влево и наблюдается только сигнал от перекисного радикала. При высоких температурах ($240-300^\circ$) равновесие смещается вправо настолько, что мы можем регистрировать сигналы ЭПР от обоих радикалов. Однако при столь высоких температурах, близких к температуре плавления тefлона ($\sim 320^\circ$), в образце, по-видимому, происходят необратимые изменения, в частности гибель радикалов, что затрудняет изучение равновесия в чистом виде. Поэтому мы проводили эксперименты при пониженных давлениях, при которых можно наблюдать оба радикала одновременно в равновесии при более низких температурах ($160-250^\circ$).

Методика эксперимента была описана в предыдущем сообщении [1]. Для того чтобы облегчить возможность более быстрого установления равновесия, образец изготавливали в виде стопки пластинок толщиной в 0,25 мм каждая, и зависимость равновесия от температуры изучали при понижении температуры. В этом случае время установления равновесия определяется временем реакции присоединения кислорода, которое чрезвычайно мало, и временем диффузии кислорода, которое для пластиинки в 0,25 мм составляет 100 сек. при 150° [1].

На опыте мы измеряли величины I_α и I_β , где I_α — максимальная производная сигнала электронного парамагнитного резонанса от перекисного радикала, а I_β — максимальная производная наиболее интенсивной компоненты сигнала фторалкильного радикала. Как показано в [1], концентрации радикалов могут быть выражены в относительных, но одинаковых единицах, если учесть, что

$$\frac{[\dot{R}O_2]}{[\dot{R}]} = \frac{I_\alpha}{\beta \cdot I_\beta},$$

где $\beta = 0,41 e^{\frac{1500}{RT}}$.

Константа исследуемого равновесия:

$$K = K^\circ e^{\frac{Q}{RT}} = \frac{[\dot{R}O_2]}{[\dot{R}] [O_2]_p},$$

где Q — тепловой эффект реакции, $[O_2]_p$ — концентрация кислорода, растворенного в образце, и, следовательно:

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \beta \frac{[\dot{R}O_2]}{[\dot{R}]} = \beta K \cdot [O_2]_p.$$

С другой стороны, по закону Генри:

$$[O_2]_p = k_p \cdot p_{O_2},$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода над образцом, а k_p — константа растворимости, которая записывается в виде:

$$k_p = k_p^\circ e^{\frac{\Delta H_p}{RT}},$$

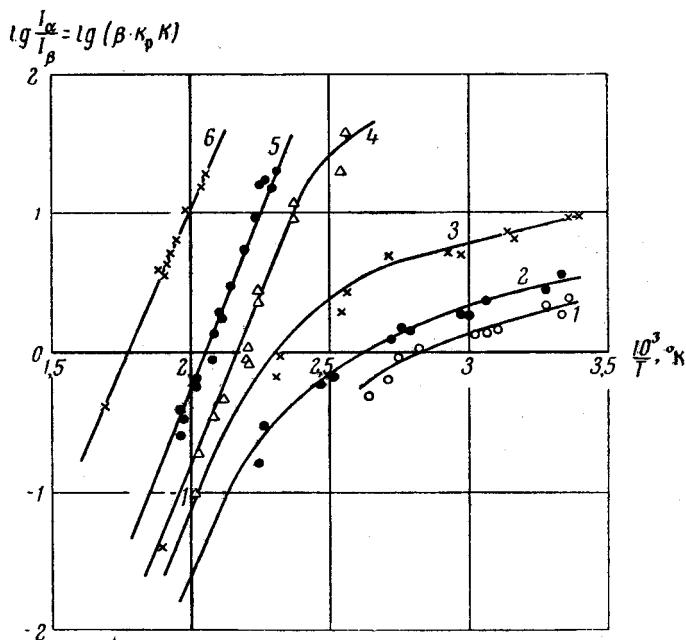


Рис. 1. Температурная зависимость равновесия $\dot{R}O_2 \rightleftharpoons \dot{R} + O_2$ при разных давлениях (p_{O_2})
1 — 0,02 мм; 2 — 0,06 мм; 3 — 0,2 мм; 4 — 0,4 мм; 5 — 12 мм; 6 — 20 мм

Поэтому окончательно

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \beta K \cdot k_p \cdot p_{O_2} = \beta^\circ \cdot K^\circ \cdot k_p^\circ \cdot p_{O_2} \cdot \exp \left\{ \frac{Q + \Delta H_p + \epsilon_\beta}{RT} \right\},$$

откуда

$$\lg \frac{I_\alpha}{I_\beta} = \lg (\beta^\circ \cdot K^\circ \cdot k_p^\circ \cdot p_{O_2}) + \frac{Q + \Delta H_p + \epsilon_\beta}{2,3 RT}.$$

На рис. 1 представлена зависимость экспериментальной величины $\lg I_\alpha/I_\beta$ от обратной температуры. За исключением случая очень малых давлений (0,4 мм и ниже) экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. При малых давлениях и температуре ниже 130° мы не наблюдали установления равновесия за время опыта (~10 мин.). Это связано, по-видимому,

с тем, что при этих давлениях концентрация растворенного кислорода становится меньше концентрации радикалов, что приводит к сильному увеличению времени диффузии.

Результаты расчетов по экспериментальным данным о равновесии

| p_{O_2} , мм | $Q + \Delta H_p + \epsilon_\beta$, ккал/моль ⁻¹ | $\beta^\circ K^\circ \cdot k_p^\circ \cdot p_{O_2}$ | $K^\circ \cdot k_p^\circ$, м.м. ⁻¹ | $Q + \Delta H_p$, ккал/моль ⁻¹ |
|----------------|---|---|--|--|
| 20,0 | 20,9 | $7,6 \cdot 10^{-9}$ | $3,8 \cdot 10^{-10}$ | 19,4 |
| 1,2 | 22,0 | $1,4 \cdot 10^{-10}$ | $1,17 \cdot 10^{-10}$ | 20,5 |
| 0,4 | 21,5 | $6,3 \cdot 10^{-11}$ | $1,57 \cdot 10^{-10}$ | 20,0 |

Результаты расчетов по линейным участкам приведенных на рис. 1 аноморфоз сведены в таблице. При расчете значений, приведенных в 4-м и 5-м столбцах, мы учитывали полученное в [1] выражение для температурной зависимости коэффициента β .

По данным таблицы видно, что опыты, проведенные в широком интервале давлений кислорода (от 20 до 0,4 мм), дают примерно одинаковые значения для $K^\circ \cdot k_p^\circ$ и для $Q + \Delta H_p$. Таким образом:

$$Q + \Delta H_p = 20 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}^{-1}, \quad (1)$$

$$K^\circ \cdot k_p^\circ \approx 10^{-10} \text{ м.м}^{-1} \quad (2)$$

Изучение кинетики распада перекисного радикала

С целью изучения кинетики распада перекисного радикала мы измеряли методом электронного парамагнитного резонанса концентрации радикалов $\dot{R}O_2$ и \dot{R} в ходе непрерывной откачки кислорода при различных температурах. Кинетические кривые оказались существенно различными для образца, составленного из пластинок толщиной в 0,25 мм. и для цилиндрического образца диаметром 3,5 мм.

Кинетические кривые для тонких пластинок (рис. 2, а) по виду напоминают обычный мономолекулярный распад, в то время как кинетические кривые для цилиндрического образца (рис. 2, б) имеют затянутые начальные участки, т. е. распад идет как бы с «периодом индукции», уменьшающимся с ростом температуры. Для сравнения на том же рис. 2, б справа приведена кинетическая кривая диффузии (для $T = 163^\circ$). Из сопоставления приведенных кривых следует, что начальный участок на кривой распада обусловлен тем, что при откачке необходимо некоторое время, примерно равное времени диффузии, для удаления O_2 из объема

образца. С ростом температуры время диффузии и, следовательно, «период индукции», естественно, уменьшается. В случае тонких пластин время диффузии уменьшается примерно в 100 раз и поэтому начальный участок, подобный показанному на рис. 2, б, не наблюдается.

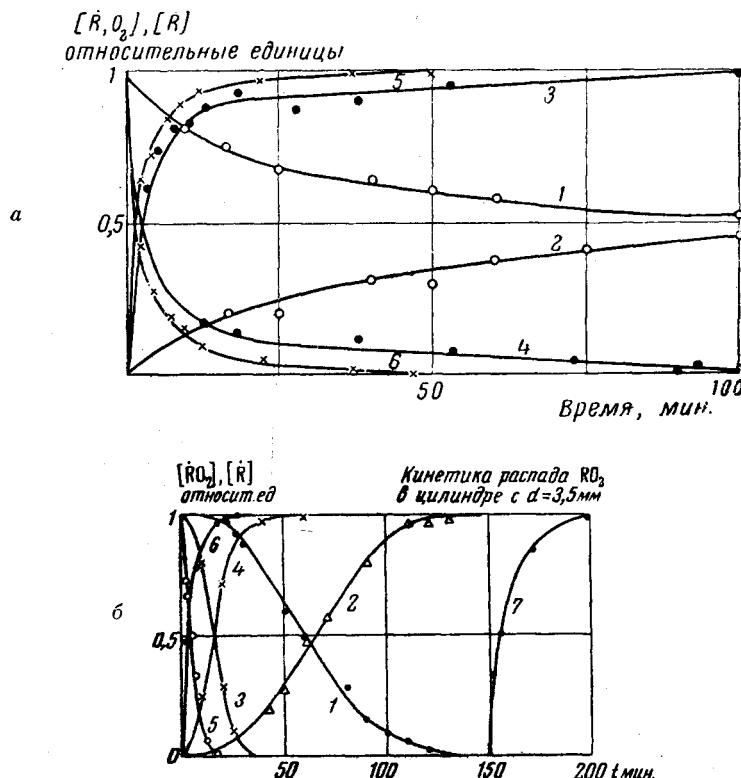


Рис. 2. Кинетика распада $\dot{R}O_2$; а — в пластинках с $\delta \approx 0,25$ мм;

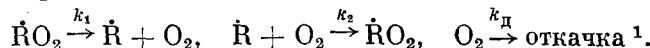
б — в цилиндре с $d = 3,5$ мм:

а: 1 и 2 — 120°; 3 и 4 — 162°; 5 и 6 — 185°; б: 1 — 163 $[\dot{R}O_2]$; 2 — 163 $[\dot{R}]$; 3 — 198 $[\dot{R}O_2]$; 4 — 198 $[\dot{R}]$; 5 — 226° $[\dot{R}O_2]$; 6 — 228 $[\dot{R}]$; 7 — 163° $[\dot{R}O_2]$.

На рис. 3, а и б представлены логарифмические анаморфозы кинетических кривых для цилиндрического образца и для тонких пластинок. Отклонение от прямолинейности в случае цилиндрических образцов обусловлено причинами, о которых говорилось выше. При расчетах эти участки во внимание, естественно, не принимались.

Наличие двух прямолинейных участков с разными наклонами в случае тонких пластин может быть объяснено, если учесть, что наряду с откачкой кислорода из объема может идти обратная распаду реакция присоединения кислорода к радикалу \dot{R} .

Запишем процессы, происходящие при откачке:



¹ Константа диффузии k_D связана с коэффициентом диффузии известным соотношением:

$$k_D = \alpha \frac{D}{d^2},$$

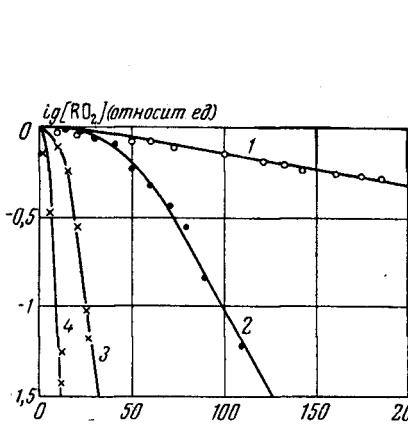
где для цилиндра $\alpha \approx 32$, d — диаметр, для пластинок $\alpha \approx 9,9$, d — толщина. Используя полученное ранее значение D [1], имеем:

$$\text{для цилиндра } k_D \approx 5 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{4600}{RT}} \text{ сек.}^{-1}, \quad \text{для пластинок } k_D \approx 3 \cdot e^{-\frac{4600}{RT}} \text{ сек.}^{-1}.$$

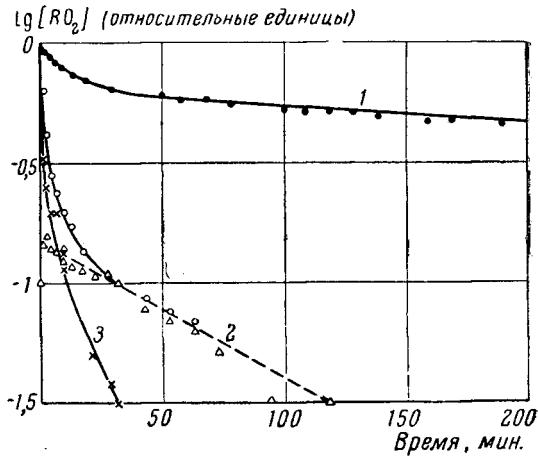
Обозначив $[\dot{R}O_2] = n$, $[\dot{R}] = m$, $[O_2] = c$, получим систему кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = k_1 n - k_2 m c - k_\Delta c, \\ \frac{dn}{dt} = -k_1 n + k_2 m c, \\ m + n = n_0, \end{cases}$$

причем при $t = 0$, $n = n_0$, $m = 0$.



а



б

Рис. 3. Логарифмические анаморфозы кинетики распада $\dot{R}'O_2$: а — в цилиндре; б — в тонких пластинах:

а: 1 — 95; 2 — 163; 3 — 190°; 4 — 226°. б: 1 — 120; 2 — 162; 3 — 185°

Поскольку O_2 является в нашем случае промежуточным продуктом, мы можем в соответствии с методом полустационарных концентраций Семенова [2] приближенно положить:

$$\frac{dc}{dt} = 0,$$

тогда

$$c = \frac{k_1 n}{k_\Delta + k_2 m}$$

и

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n \frac{k_\Delta}{k_2 m + k_\Delta}.$$

В начальный период времени $m \ll n_0$ и $k_2 m \ll k_\Delta$, откуда следует, что

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n.$$

т. е. начальный участок кинетической кривой соответствует истинному мономолекулярному распаду, а тангенс угла наклона первого линейного

участка на рис. 3, б соответствует величине константы скорости распада k_1 .

При больших степенях превращений:

$$k_2 m \simeq k_2 n \gg k_d^1$$

и

$$\frac{dn}{dt} \simeq -\frac{k_1 k_d}{k_2 n_0} n,$$

т. е. второй прямолинейный участок на рис. 3, б, так же как и прямолинейный участок на рис. 3, а, соответствует квазимономолекулярному закону с эффективной константой скорости:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_1 k_d}{k_2 n_0}.$$

Для того чтобы описать кинетику в промежуточной области изменения n для случая тонких пластинок (рис. 3, б), необходимо проинтегрировать уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n \frac{k_d}{k_2 (n_0 - n) + k_d}.$$

Считая, что неравенство $k_2 m \gg k_d$ уже выполняется, мы в результате получим:

$$\ln n - \frac{n_0}{n} = A - k_{\text{эфф}} t.$$

На рис. 3, б пунктиром показано, как спрямляется кривая в промежуточной области, если по оси ординат вместо $\lg n$ откладывать величину $\lg n - n_0/2,3n$. Участок вблизи $t = 0$ это уравнение, конечно, не описывает, поскольку в этом случае $k_2 m \ll k_d$.

На рис. 4 приведены температурные зависимости величин $\lg k_1$ и $\lg k_{\text{эфф}}$. По зависимости $\lg k_1$ от обратной температуры легко определяются ε_1 и k_1 , т. е. энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции распада. Следует отметить, что мы всюду приводили величину сигнала к одному и тому же начальному значению, поэтому никакие пересчетные коэффициенты в расчет не входят.

С другой стороны, учитывая, что

$$\frac{k_2}{k_1} = K = K^\circ \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad \text{и} \quad k_d = k_d^\circ \cdot e^{-\frac{\varepsilon_d}{RT}},$$

мы получим

$$\lg k_{\text{эфф}} = \lg \left(\frac{k_d^\circ}{K^\circ \cdot n_0} \right) - \frac{Q + \varepsilon_d}{2,3 RT}.$$

¹ Выполнение этого неравенства следует из следующих количественных оценок.

Ниже будет показано, что $k_2 \approx 10^{-15} \cdot e^{\frac{6000}{RT}}$ см³/сек, считая, что $n_0 \simeq 10^{18}$ см⁻³, а $k_d \simeq 3 \cdot e^{-4600/RT}$ сек⁻¹ для пластин [1], мы будем иметь:

$$\frac{k_2 m}{k_d} = \frac{10^{-15} \cdot e^{-\frac{6000}{RT}} \cdot 10^{18}}{3 \cdot e^{-\frac{4600}{RT}}} \approx 3 \cdot 10^2 \cdot e^{-\frac{1400}{RT}} = 10^{2,5 - \frac{300}{T}} \gg 1 \text{ при } T \geq 300^\circ \text{ K}.$$

Из рис. 4 видно, что значение ($k_d^\circ/K^\circ \cdot n$) для тонких пластинок отличается от значений этой величины для цилиндра примерно в 10 раз. Значение же k_d° , как мы уже указывали, отличается примерно в 100 раз. Общие концентрации радикалов в наших образцах примерно равны $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$, причем в случае пластинок эта величина несколько больше. Отсюда следует, что изменение величины $k_d^\circ/K^\circ \cdot n$ в 10 раз в пределах ошибки согласуется с расчетной оценкой.

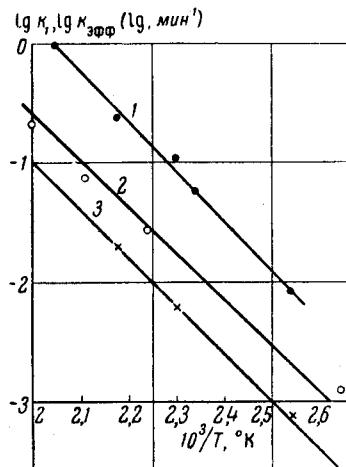


Рис. 4. Температурные зависимости констант скоростей распада $\dot{R}\text{O}_2$

1 — $\lg k_1 = (9 \pm 1) - (20 \pm 1) 10^3/RT$; 2 — $\lg k_{\text{эфф}} = (7 \pm 1) - (18 \pm 1) 10^3/RT$ (цилиндр); 3 — $\lg k_{\text{эфф}} = (6 \pm 1) - (19 \pm 1) 10^3/RT$ (пластинки)

Из данных рис. 4 мы можем, следовательно, определить значения K° и $Q + \varepsilon_d$. Приводим численные значения величин, определенных из кинетики распада $\dot{R}\text{O}_2$:

$$\varepsilon_d = Q + \varepsilon_2 = 20 \pm 1 \text{ ккал/моль}, \quad (3)$$

$$Q + \varepsilon_d = 18,5 \pm 2 \text{ ккал/моль}, \quad (4)$$

$$\lg k_1^\circ = 8 \pm 1, \quad (5)$$

$$\lg K^\circ = -23 \pm 1. \quad (6)$$

Мы знаем [1], что $\varepsilon_d = 4,6 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$, поэтому, комбинируя (1), (3) и (4), получим

$$Q = 14 \pm 2,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\varepsilon_d = 6 \pm 3,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_p = 6 \pm 2,5 \text{ ккал/моль},$$

а комбинируя (2) и (6), получим:

$$k_2^\circ \cong 10^{-15} \text{ см}^3/\text{сек},$$

$$k_p^\circ \cong 10^{13} \text{ см}^{-3}/\text{м.м.}$$

Окончательно результаты измерений могут быть записаны в виде:

$$k_1 \cong 10^8 \cdot e^{-\frac{20000}{RT}} \text{ сек.}^{-1} = 10^{-5} v_0 \cdot e^{-\frac{20000}{RT}} \text{ сек.}^{-1};$$

$$k_2 \cong 10^{-15} \cdot e^{-\frac{6000}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек} = 10^{-5} z_0 e^{-\frac{6000}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек};$$

$$K \cong 10^{-23} e^{\frac{14000}{RT}} \text{ см}^{-3};$$

$$k_p \cong 10^{13} e^{\frac{6000}{RT}} \text{ см}^{-3}/\text{м.м.} \cong 10^{-3} e^{\frac{6000}{RT}} \frac{\text{см}^3 \text{ растворенного кислорода}^1}{\text{см}^3 \text{ образца} \cdot \text{м.м.}}$$

¹ Николаевой в нашей лаборатории было проведено непосредственное измерение константы растворимости кислорода в облученном тефлоне при комнатной температуре. Полученное ею значение k_p в пределах ошибки совпадает с нашим.

В наших рассуждениях мы всюду считали, что время реакции присоединения кислорода меньше времени диффузии. Проверим справедливость этого предположения. Пользуясь данными, приведенными в [1], мы получим, что время диффузии в случае пластины:

$$\tau_d \sim \frac{1}{k_d} \sim \frac{1}{\frac{4600}{RT}} \sim 10^{\frac{1000}{T} - 0.5} \text{ (сек.)},$$

а время реакции, по нашим данным:

$$\tau_2 \sim \frac{1}{k_2 n_0} \sim \frac{1}{\frac{6000}{RT} \cdot 10^{18}} \sim 10^{\frac{1300}{T} - 3} \text{ (сек.)},$$

т. е. при комнатной температуре $\tau_d \sim 10^3$ сек., а $\tau_2 \sim 20$ сек. Для цилиндрических образцов τ_d в 100 раз больше.

Обсуждение результатов

Отсутствие сведений о константах скоростей радикальных реакций в твердой фазе делает невозможным сопоставление наших результатов с данными других авторов. При сопоставлении же с реакциями подобного типа в газовой и жидкой фазе величины теплового эффекта реакции (14 ккал/моль) и энергий активации (6 и 20 ккал/моль) кажутся, однако, вполне разумными. В частности, значения $Q = 14$ ккал/моль и $\varepsilon_2 = 6$ ккал/моль очень хорошо согласуются с эмпирическим соотношением между энергией активации и тепловым эффектом реакции присоединения радикалов $\varepsilon = A - \alpha Q$ [3]. Сами же значения ε_2 и Q близки к соответствующим величинам для реакций типа $\dot{R} + R'C = C -$ и $\dot{CH}_3 + RC = 0$.

Значение стерического фактора (10^{-5}) реакции присоединения $\dot{R} + O_2$ также может быть сопоставлено с значением стерического фактора для реакции присоединения водорода к тетрафторэтилену, который оказался равным $3 \cdot 10^{-6}$ [4]. Более необычным является очень малое значение (10^{-5}) стерического фактора для реакции распада перекисного радикала. Вероятно, кристаллическая структура создает дополнительные по сравнению с газовой средой геометрические затруднения для отрыва молекулы кислорода.

Значение предэкспоненциального множителя константы растворимости, полученное нами (10^{-3} см^3 растворенного газа на 1 см^3 образца на mm) хорошо согласуется с величинами, приведенными в литературе [5] для других полимеров. Темпера та растворения в нашем случае, однако, получилась в 3—4 раза больше.

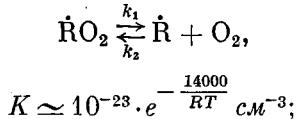
Авторы благодарят Б. Т. Накрохина за предоставление тонких тефлоновых пластин, на которых были проведены описанные опыты.

Выводы

1. При помощи метода электронного парамагнитного резонанса изучены равновесие между радикалами \dot{R} и \dot{RO}_2 в облученном тефлоне и кинетика распада радикала \dot{RO}_2 при различных температурах.

2. Объяснены особенности кинетических кривых в зависимости от размеров образца и степени превращения.

3. На основании анализа экспериментальных результатов вычислены:
а) константа равновесия:



б) константа скоростей прямой и обратной реакции:

$$k_1 \simeq 10^8 e^{-\frac{20000}{RT}} \text{ сек}^{-1},$$

$$k_2 \simeq 10^{-15} e^{-\frac{60000}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек};$$

в) константа растворимости кислорода:

$$k_p \simeq 10^{-3} e^{\frac{6000}{RT}} \frac{\text{см}^3 \text{ растворенного кислорода}}{\text{см}^3 \text{ образца} \cdot \text{мм}}.$$

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1549, 1958.
2. Н. Н. Семенов, Ж. физ. химии, 17, 187, 1943.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1954.
4. P. Allen, H. Melville, I. Robb, Proc. Roy. Soc., A218, 311, 1953.
5. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд. ин. лит., 1948.

STUDIES OF FREE RADICAL REACTIONS IN IRRADIATED POLYTETRAFLUOROETHYLENE. II. DETERMINATION OF THE RATE CONSTANT OF THE REACTIONS $\dot{R}\text{O}_2 \rightarrow \dot{R} + \text{O}_2$ AND $\dot{R} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{R}\text{O}_2$

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

Summary

Equilibrium between the radicals \dot{R} and $\dot{R}\text{O}_2$ in irradiated polytetrafluoroethylene and the kinetics of decomposition of $\dot{R}\text{O}_2$ have been studied at various temperatures with the aid of the electron resonance method. An explanation of the shape of the kinetic curves has been given with regards to the size of the specimen and the degree of conversion. Based on an analysis of the experimental data calculations have been made of the rate constants of the forward and reverse reactions as well as of the solubility constant of oxygen in teflon.