

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ**

**III. РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ ФТОРАЛКИЛЬНЫХ И ПЕРЕКИСНЫХ
РАДИКАЛОВ**

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

В предыдущих сообщениях [1, 2] были изучены взаимопревращения фторалкильных (\dot{R}) и перекисных (\dot{RO}_2) радикалов, образующихся при γ -облучении политетрафторэтилена (тефлона), и роль диффузии кислорода в этих превращениях. Целью настоящей работы является изучение реакций рекомбинации фторалкильных и перекисных радикалов в условиях, когда диффузия кислорода не оказывает влияния на эти реакции. Стабильность свободных радикалов является важнейшей их характеристической, поэтому рекомбинация радикалов в облученных полимерах в последнее время изучалась довольно интенсивно, особенно в работах японских авторов [3—5]. Однако ни в одной из этих работ не содержится достаточно полных сведений о кинетике реакций рекомбинации. Данных о кинетике гибели свободных радикалов в облученном тефлоне мы в литературе вообще не обнаружили, поэтому детальное исследование рекомбинации радикалов в тефлоне представляло особый интерес. Очевидно, что рекомбинация радикалов в полимере в большой степени зависит от кристаллической структуры и, в частности, от соотношения аморфной и кристаллической фаз. С целью выяснения характера этой зависимости рекомбинацию радикалов изучали на образцах тефлона различной степени кристалличности.

Методика эксперимента

Использовали образцы тефлона в виде пленки или мелкой стружки, так что диффузия кислорода в них при комнатной температуре происходила практически мгновенно [2]. Образцы облучали на γ -источнике Co^{60} дозой ~ 60 Мрад. Концентрация свободных радикалов при этих дозах составляет $\sim 10^{18} 1/cm^3$. Измерение концентрации свободных радикалов производили по спектрам электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Методика этих измерений была описана ранее [1]. Реакции рекомбинации проводили в масляной ванне, нагреваемой электропечью. Образцы запаивали (в вакууме или на воздухе) в стеклянную ампулу с длинным оттянутым концом и погружали на определенное время в ванну, после чего быстро охлаждали и переносили в резонатор. Спектры ЭПР записывали всегда при одной и той же температуре (30°). При погружении образца в ванну температура обычно падала на 2 — 4° и затем в течение нескольких минут восстанавливалась. Это обстоятельство является, по-видимому, основной причиной разброса экспериментальных точек.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Кинетика рекомбинации и степень кристалличности. Была измерена кинетика рекомбинации радикалов \dot{R} и \dot{RO}_2 при разных температурах в образцах с различной степенью кристалличности (74 и 46%). Концентрацию радикалов мы измеряли в относительных единицах, так что начальная концентрация всюду принималась

равной единице. Эти относительные концентрации на рисунках будут обозначаться через I . Таким образом,

$$I_\alpha = [\dot{R}O_2]/[\dot{R}O_2]_0; I_\beta = [R]/[R]_0.$$

Для того чтобы выяснить порядок реакции рекомбинации, мы строили кинетические кривые в координатах $(1/I) — t$. Для примера на рис. 1, *a*, *b* приведены кинетические кривые для реакций рекомбинации $\dot{R}O_2$ и R в образцах со степенью кристалличности 46 %. Как видно из рис. 1, *a* и *b*, зависимость обратной концентрации от времени при больших степенях превращений во всех случаях асимптотически стремится к линейному закону, соответствующему бимолекулярной реакции рекомбинации.

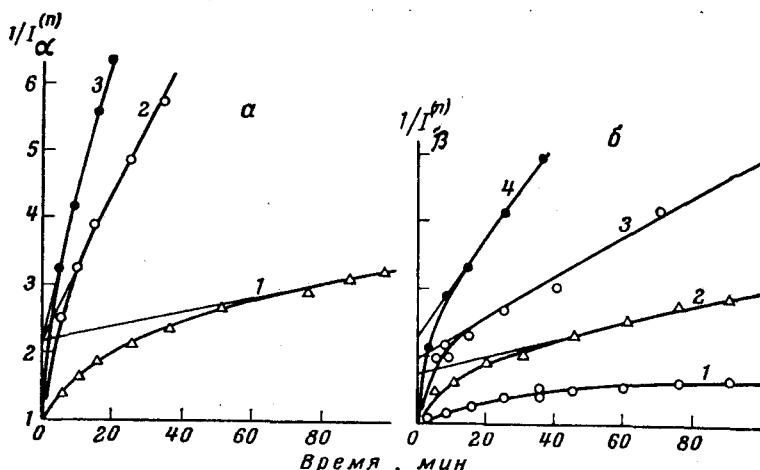


Рис. 1. Линейные анаморфозы кинетики рекомбинации: *a* — перекисных радикалов; *b* — фторалкильных радикалов:
a: 1 — 140°; 2 — 170°; 3 — 180°; *b*: 1 — 175°; 2 — 205°; 3 — 213°; 4 — 220°

Анализ литературных данных [3—5] показывает, что в случае полимеров, где имеется только аморфная фаза, обычно наблюдается бимолекулярная реакция рекомбинации (например, в полиметилметакрилате), в то время как для полимеров, в которых присутствует и кристаллическая и аморфная фазы (полиэтилен, полипропилен), реакции рекомбинации строго не соответствуют ни второму, ни первому порядку. Анализ этих данных приводит к выводу о том, что в последнем случае рекомбинация также идет по бимолекулярному закону, но с разными скоростями в аморфной и кристаллической фазах. Мы попытаемся рассмотреть этот вопрос на примере тефлона, также являющегося частично кристаллическим полимером. При таком анализе естественно предположить, что скорость рекомбинации в аморфной фазе больше.

Пусть $[\dot{R}]_{\text{кр.ф}} = c_1$, $[\dot{R}]_{\text{ам.ф}} = c_2$, тогда средняя (определенная опытным путем) концентрация будет равна:

$$c_{\text{ср}} = c_1\alpha + c_2(1 - \alpha), \quad (1)$$

где α — степень кристалличности, а c_1 и c_2 изменяются во времени по закону:

$$\frac{\partial c_{1,2}}{\partial t} = -k_{1,2}c_{1,2}^2, \quad (2)$$

причем в соответствии со сказанным выше $k_2 \gg k_1$.

Интегрируя уравнение (2), получим:

$$c_{1,2} = \frac{c_{1,2}^0}{1 + c_{1,2}^0 k_{1,2} t}.$$

Подставив значение c_1 и c_2 в (1), после простых преобразований будем иметь:

$$\frac{1}{I} = \frac{(1 + c_1^0 k_1 t)(1 + c_2^0 k_2 t)}{[\alpha(c_1^0 - c_2^0) + c_2^0] + c_1^0 c_2^0 [\alpha(k_2 - k_1) + k_1] t}.$$

Будем считать, что начальная концентрация в кристаллической и в аморфной фазах одинакова и равна единице, тогда:

$$\frac{1}{I} = \frac{(1 + k_1 t)(1 + k_2 t)}{1 + [\alpha(k_2 - k_1) + k_1] t}.$$

Учитывая, что $k_2 \gg k_1$, а $\alpha \geq 0,46$, получим:

$$\frac{1}{I} = \frac{1 + (k_1 + k_2) t + k_1 k_2 t^2}{1 + [\alpha k_2 + (1 - \alpha) k_1] t} \approx \frac{1 + k_2 t + k_1 k_2 t^2}{1 + \alpha k_2 t}.$$

При больших временах $k_2 t \gg 1$ и

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{I} = \frac{1}{\alpha} (1 + k_1 t).$$

В начальный момент времени, учитывая только члены первого порядка по t :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{I} = 1 + (1 - \alpha) k_2 t.$$

Таким образом, в координатах обратная концентрация — время в начальный момент должен получиться (в пределе) прямолинейный участок, соответствующий квадратичной рекомбинации в аморфной зоне, а при больших t — прямолинейный участок, соответствующий квадратичной рекомбинации в кристаллической зоне. Второй прямолинейный участок, как мы уже указывали, действительно наблюдается на всех кинетических кривых. Начальный линейный участок можно отчетливо видеть на кривой, соответствующей наиболее низкой температуре (например, кривая I на рис. 1, б), поскольку при этом соотношение $k_2 t \ll 1$ выполняется в наиболее широком интервале времени.

Далее из (2) следует, что прямая, соответствующая рекомбинации в кристаллической фазе, отсекает на оси ординат отрезок, равный $1/\alpha$. Следовательно, из кинетики рекомбинации, если верно исходное предположение, можно оценить степень кристалличности. Для контроля мы вычислили степень кристалличности, измеряя удельный вес образца и пользуясь эмпирическим соотношением между степенью кристалличности и удельным весом [6]:

$$d = 2,00 + 0,31\alpha [\text{г/см}^3].$$

Таблица 1

Образец	Степень кристалличности, %		
	по рекомбинации $\dot{R}O_2$	по рекомбинации \dot{R}	по уд. весу
Пленка	70±5	72±5	73,6±0,3
Стружка	45±2	50±5	46,1±0,3

В табл. 1 приведены результаты расчета степени кристалличности α из кинетики рекомбинации $\dot{R}O_2$ и \dot{R} и из удельного веса.

В пределах ошибки значения α , определенные тремя независимыми путями, совпадают, что является существенным доводом в пользу предло-

женной модели. Это подтверждает также наше предположение о том, что начальная концентрация в обеих фазах одинакова.

Различная стабильность радикалов в аморфной и кристаллической фазах подтверждается также тем фактом, что при первичном прогреве облученных образцов до 150—200° концентрация радикалов всегда падает на 25—50%, а при повторных прогревах почти не изменяется. При нагревании до более высоких температур оставшиеся радикалы (в кристаллической фазе) рекомбинируют строго по второму порядку.

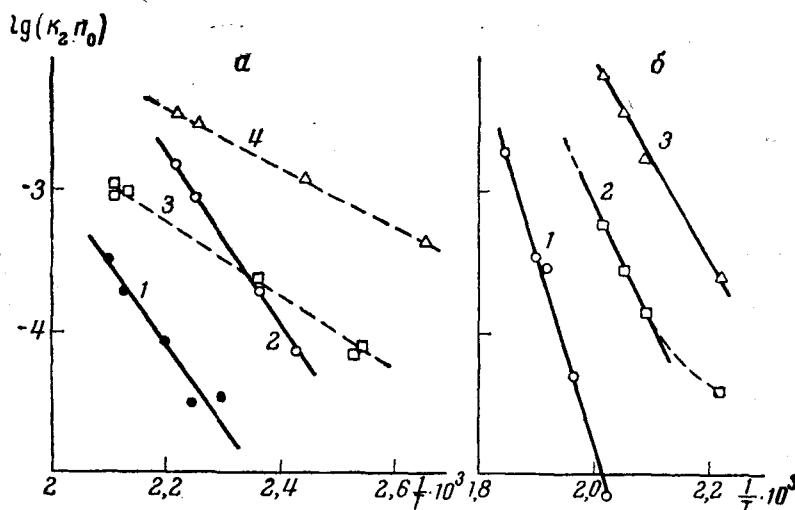


Рис. 2. Зависимость константы скорости рекомбинации: *a* — перекисных радикалов от температуры; *б* — фторалкильных радикалов от температуры:

1 — $\alpha = 74\%$, кристаллическая зона; *2* — $\alpha = 46\%$, кристаллическая зона;
3 — $\alpha = 74\%$, аморфная зона; *4* — $\alpha = 46\%$ аморфная зона

Нужно отметить, что с повышением температуры степень кристалличности может уменьшаться. Как видно из рис. 1, б при более высоких температурах мы действительно получаем несколько меньшие значения для α . Однако это изменение невелико (не более 5%) и не может существенно повлиять на полученные выше результаты.

Таким образом, пользуясь соотношениями (2) и (3), из линейных аноморфоз кинетических кривых (типа приведенных на рис. 1, *а* и *б*), можно определять константы скорости реакции рекомбинации в аморфной и кристаллической фазах полимеров при различных температурах, а также степень кристалличности образца.

Константы скорости реакции рекомбинации перекисных и фторалкильных радикалов. Перекисные радикалы в тефлоне оказались менее стабильными, чем фторалкильные, и рекомбинация их наблюдается с заметной скоростью при 150—200°. На рис. 2, *а* приведена зависимость константы скорости рекомбинации RO_2 от температуры для аморфной и кристаллической фаз образцов различной степени кристалличности. Отсюда были получены следующие значения для констант скоростей (в $\text{см}^3/\text{сек}$):

$$k_{\text{кр}}^{(74)} \simeq 10^{-10} \cdot \exp \left\{ -\frac{26\,000 \pm 3\,000}{RT} \right\}; \quad k_{\text{кр}}^{(46)} \simeq 10^{-8} \cdot \exp \left\{ -\frac{26\,000 \pm 3\,000}{RT} \right\};$$

$$k_{\text{ам}}^{(74)} \simeq 10^{-16} \cdot \exp \left\{ -\frac{10\,000 \pm 2\,000}{RT} \right\}; \quad k_{\text{ам}}^{(46)} \simeq 10^{-15} \cdot \exp \left\{ -\frac{12\,000 \pm 2\,000}{RT} \right\},$$

Рекомбинация фторалкильных радикалов происходила с измеримой скоростью при температурах в среднем на 50—70° выше, чем в случае перекисных радикалов. В этих условиях разброс экспериментальных точек оказался еще более сильным, поэтому нам не удалось надежно измерить константу скорости на начальном участке кинетической кривой для образцов с $\alpha = 74\%$. На рис. 2, б приведена зависимость константы скорости рекомбинации фторалкильных радикалов от температуры для аморфной и кристаллической зоны образцов с $\alpha = 46\%$ и для кристаллической зоны образцов с $\alpha = 74\%$. Отсюда мы нашли следующие значения для констант скоростей ($\text{см}^3/\text{сек}$):

$$k_{\text{кр}}^{(74)} \simeq 10^6 \cdot \exp \left\{ - \frac{65\,000 \pm 5\,000}{RT} \right\},$$

$$k_{\text{кр}}^{(46)} \simeq 10^{-3} \cdot \exp \left\{ - \frac{40\,000 \pm 4\,000}{RT} \right\};$$

$$k_{\text{ам}}^{(46)} \simeq 10^{-7} \cdot \exp \left\{ - \frac{30\,000 \pm 3\,000}{RT} \right\}.$$

Таким образом, энергия активации реакции рекомбинации перекисных радикалов составляет в кристаллической фазе $26 \pm 3 \text{ ккал/моль}$, а в аморфной фазе $11 \pm 3 \text{ ккал/моль}$. В литературе [3—5] нет данных о рекомбинации перекисных радикалов при различных температурах. Для первичных (алкильных) радикалов в разных углеводородных полимерах получены значения энергии активации рекомбинации в 20—40 kкал/моль . Для полиметилметакрилата методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) измерена величина потенциального барьера вращения сегментов полимерной цепи [7], которая оказалась равной $27 \pm 10 \text{ ккал/моль}$, а энергия активации рекомбинации радикалов составляет 28 ккал/моль .

Основываясь на таком совпадении, в литературе [4] справедливо считают, что движение сегментов полимерной цепи является, по-видимому, определяющей ступенью реакции рекомбинации долгоживущих радикалов в твердых полимерах. В таком случае, поскольку энергия активации определяется не строением радикала, а свойствами среды, она должна быть примерно одинакова для первичных и соответствующих перекисных радикалов и должна сильно зависеть от фазового состояния полимера. Зависимость от фазового состояния хорошо видна на полученных нами значениях констант скорости рекомбинации. Для энергии активации вращения сегментов полимерной цепи в тефлоне ранее [8] получено значение порядка 10 ккал/моль (из сопоставления данных о ширине линии ЭПР и ЯМР и о механических потерях). Эта величина относится, по-видимому, к движению малых участков цепи, поскольку ширина линии ЭПР и ЯМР определяется только ближайшими (по отношению к рассматриваемому атому) атомами.

Можно предположить, что в аморфной фазе, где подвижность цепей достаточно велика, скорость рекомбинации определяется вращением малых участков цепи, и поэтому энергия активации получается тоже порядка 10 ккал/моль . В кристаллической же зоне цепи более жестко закреплены в единую систему и рекомбинация определяется либо вращением более длинных участков цепи, либо согласованным вращением сегментов многих цепей соответственно, и потенциальный барьер вращения выше. Следует отметить, что хорошее совпадение энергий активаций, рассчитанных по скорости рекомбинаций и по сужению линий ЯМР, получено именно для полностью аморфных полимеров (полиметилметакрилата [4]).

Значение предэкспоненциального множителя в кристаллической фазе у нас получилось на 5—6 порядков выше, чем в аморфной. Этот факт объяснить пока трудно. Возможно, что в более упорядоченной, самосогласованной системе, какой является кристаллическая фаза, число столкновений увеличивается по сравнению с аморфной фазой, что увеличивает k^0 , зато подготовка к столкновению, связанная с перестройкой микроучаст-

стка, требует преодоления более высокого энергетического барьера, что увеличивает E . Кроме того, измеряемые предэкспоненциальные множители могут сильно изменяться за счет факторов, которые будут обсуждаться ниже.

Перейдем к рассмотрению констант скоростей рекомбинации фторалкильных радикалов.

Сразу же обращают на себя внимание необычно большие значения предэкспоненциальных множителей и энергий активаций, особенно в первых двух константах. Как известно, для бимолекулярных реакций в газовой и жидкой фазах величина предэкспоненциального множителя колеблется в пределах 10^{-8} — 10^{-15} см³/сек. Константы скоростей реакций в твердой фазе мало изучены; по-видимому, для них предэкспоненциальный множитель должен быть еще меньше [2, 9, 14]. Проведенные нами приближенные расчеты показали, что различные сложные кинетические механизмы, приводящие к квазибимолекулярной брутто-реакции, а также учет энтропийного члена могут увеличить предэкспоненциальный множитель не более чем на 5—6 порядков. Ошибка при расчете константы скорости по неверному порядку также не превышает указанной величины. С другой стороны, аномально большие значения предэкспоненциальных множителей константы скорости рекомбинации наблюдаются и в других полимерах. Так, например, для поливинилхлорида получено значение $k^0 = 0,7$ см³/сек [5]. По экспериментальным данным, приведенным в литературе [3—5], мы рассчитали константы скоростей рекомбинации для различных полимеров. Полученные результаты, а также наши результаты по тефлону, сведены в табл. 2.

Таблица 2

Рекомбинация радикалов в облученных полимерах

№ пп	Полимер	Температура реакции, °С	Константа скорости, см ³ /сек	Ссылка на литерату- ру
1	Полиметилметакрилат	30—55	$10^{-3} \cdot \exp \{-28000/RT\}$	[4]
2	Поливинилхлорид	70—100	$0,7 \cdot \exp \{-38000/RT\}$	[5]
3	Полиэтилен «Marlex 50»		$10^8 \cdot \exp \{-38000/RT\}$	
4	Полиэтилен высокого дав- ления	40—100	$1 \cdot \exp \{-32000/RT\}$	[3]
5	Полипропилен	20—80	$10^{-6} \cdot \exp \{-23000/RT\}$	[3]
6	Тефлон (R): 74% (кр.)	220—270	$10^{+6} \cdot \exp \{-65000/RT\}$	
7	» 46% (кр.)	200—220	$10^{-3} \cdot \exp \{-40000/RT\}$	
8	» 46% (ам.)	180—220	$10^{-7} \cdot \exp \{-30000/RT\}$	
9	Тефлон (RO ₂): 74% (кр.)	160—200	$10^{-10} \cdot \exp \{-26000/RT\}$	
10	» 46% (кр.)	140—180	$10^{-8} \cdot \exp \{-26000/RT\}$	
11	» 74% (ам.)	120—200	$10^{-16} \cdot \exp \{-10000/RT\}$	
12	» 46% (ам.)	110—180	$10^{-15} \cdot \exp \{-12000/RT\}$	

Нужно отметить, что для полиэтилена и полипропилена мы рассчитывали константы по формулам, действительным для реакции второго порядка, хотя, как указывают авторы [3], в этих случаях ни второй, ни первый порядок строго не соблюдаются. Однако, как мы уже говорили, это не может привести к изменению значения предэкспоненциального множителя более чем на 5—6 порядков.

Как видно из табл. 2, для разных образцов тефлона предэкспоненциальные множители и энергии активации сильно отличаются, хотя рекомбинация идет с измеримой скоростью примерно в одной области температур. Аналогичное положение можно заметить и в значениях констант для

углеводородных полимеров. Подобные явления наблюдались ранее для многих катализитических реакций в твердой фазе [10] и для электропроводности [11, 12]. В таких случаях обычно существует линейная зависимость $\ln k^0$ от E , называемая компенсационной зависимостью. Как видно из рис. 3, в случае реакций рекомбинации компенсационная зависимость

хорошо выполняется, причем точки, соответствующие разным образцам тефлона, образуют прямую с меньшим наклоном, а точки, соответствующие углеводородным радикалам, образуют прямую с большим наклоном¹.

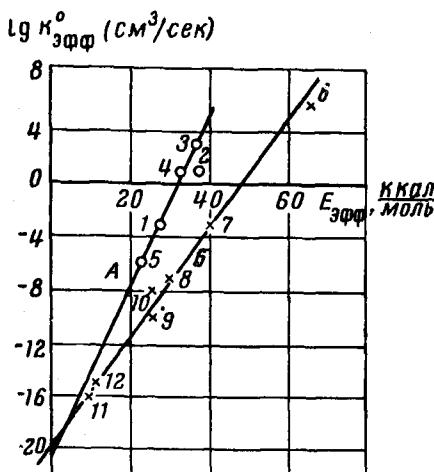


Рис. 3. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя от энергии активации для реакций рекомбинации радикалов в полимерах:

А — углеводородные полимеры; Б — тефлон. Нумерация точек соответствует нумерации полимеров в табл. 2

Исходя из того, что все рассматриваемые реакции протекают при температурах, близких к температуре плавления, мы предположили [13], что величина потенциального барьера вращения сегментов полимерной цепи (т. е. величина энергии активации) падает с увеличением температуры. В цитируемой работе [13] показано, что это предположение удовлетворительно объясняет как получение сильно завышенных значений для предэкспоненциального множителя и энергии активации, так и существование компенсационной зависимости, показанной на рис. 3. Истинные значения энергии активации, по-видимому, лежат в пределах 10—25 ккал/моль, а истинные значения предэкспоненциальных множителей в пределах 10^{-8} — 10^{-16} см³/сек. Завышенные значения, получаемые на опыте, являются следствием изменения величины энергии активации с ростом температуры. Можно показать, что при таком изменении $E_{\text{ист}}$ закон Аррениуса в пределах ошибки измерений по-прежнему соблюдается, приводя, конечно, к различным значениям $E_{\text{эфф}}$. Однако все рассуждения, приведенные в первой половине раздела, остаются в силе, поскольку для реакций рекомбинации $\dot{R}O_2$ в тефлоне и для реакций рекомбинации \dot{R} в полиметилметакрилате значения k^0 и E , как видно из табл. 2, должны быть близки к истинным (действительно, величины $E_{\text{эфф}}$ в этих случаях совпадают со значениями, определенными другими методами).

Заключительные замечания

Таким образом, при изучении кинетики рекомбинации радикалов в облученном тефлоне отчетливо выявились две характерные, по-видимому, для реакций рекомбинации в твердой фазе особенности: 1) зависимость скорости реакции от степени кристалличности; 2) аномально большие значения предэкспоненциальных множителей констант рекомбинации алкильных радикалов.

На основании анализа этих экспериментальных результатов и литературных данных мы предполагаем, что о механизме рекомбинации радика-

¹ Тот факт, что точки, относящиеся к рекомбинации \dot{R} и $\dot{R}O_2$, ложатся на одну прямую, еще раз указывает на общность механизмов гибели этих радикалов.

лов в тефлоне (и во многих других полимерах) в общих чертах можно сказать следующее:

1. Образующиеся при облучении радикалы стабилизируются равномерно как в кристаллической, так и в аморфной фазах полимера и при повышении температуры рекомбинируют по бимолекулярному закону, но с различными константами скорости, причем $k_{\text{ам}} \gg k_{\text{кр}}$.

2. Лимитирующей стадией процесса рекомбинации является вращение (или иное движение) сегментов полимерной цепи, приводящее, по-видимому, к взаимному перемещению, самодиффузии участков цепей. Поэтому роль энергии активации в данном случае играет величина потенциального барьера вращения.

3. При повышении температуры вследствие каких-то фазовых переходов в структуре микрорайонов этот потенциальный барьер снижается и рекомбинация радикалов облегчается. Именно при таких температурах и протекает с измеримой скоростью большинство реакций рекомбинации алкильных радикалов. Вследствие этого скорость реакции рекомбинации очень сильно растет с температурой, что приводит на опыте к эффекту увеличения измеряемых энергий активаций и предэкспоненциальных множителей констант скоростей.

Предложенное нами объяснение компенсационного эффекта и других особенностей реакций рекомбинации, конечно, нельзя считать достаточно полным и строго обоснованным. Однако вследствие того, что оно хорошо согласуется с экспериментальными результатами, оно, как нам кажется, может послужить основой для разработки детального механизма рекомбинации радикалов в полимерах.

Наконец, в заключение следует заметить, что все полученные нами в предыдущих сообщениях [1, 2] результаты о реакциях свободных радикалов в тефлоне нужно относить к кристаллической зоне, поскольку радикалы в аморфной зоне рекомбинировали при предварительной обработке образцов (нагревание до 150—200°).

Авторы выражают благодарность Г. Г. Титовой за помощь в проведении некоторых экспериментов.

Выводы

1. При помощи метода ЭПР изучена кинетика и определены константы скорости реакций рекомбинации перекисных и фторалкильных радикалов, образующихся при облучении тефлона γ -лучами Co^{60} в вакууме или в присутствии кислорода. Изучение проводили на образцах различной степени кристалличности.

2. Показано, что реакция рекомбинации во всех случаях протекает по второму порядку, но с различными скоростями в аморфной и кристаллической зонах полимера. По линейным анаморфозам кинетических кривых можно оценивать степень кристалличности образца.

3. На основании полученных значений констант скоростей и литературных данных проведено обсуждение механизма рекомбинации радикалов в полимерах. Роль энергий активации в таких реакциях играет, по-видимому, высота потенциального барьера вращения сегментов полимерной цепи. Аномально большие значения предэкспоненциальных множителей для реакций рекомбинации алкильных радикалов объяснены на основе предположения о падении величины потенциального барьера при приближении к температуре плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1519, 1959.
2. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1638, 1959.
3. S. Ohnishi, M. Kashinagi, I. Ikeda, I. Nitta, Conference on Application of Large Radiation Sources in Industry and especially to chemical Processes. Warshaw, 8—12 Sept., 1959.
4. S. Ohnishi, I. Nitta, J. Polymer Sci., 38, 451, 1959.
5. Z. Kuri, H. Ueda, S. Shida, J. Chem. Phys., 32, 371, 1960.
6. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. ин. лит., 1958.
7. J. A. Sauvage, A. E. Woodward, Rev. Mod. Phys., 32, 88, 1960.
8. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, 8, 811, 1960.
9. В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 45, 1960.
10. Ф. Ф. Волькенштейн, Полупроводники как катализаторы химических реакций, Ленинград, 1956.
11. W. Meyer, H. Neidell, Phys. Ztschr., 38, 1014, 1937.
12. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин и др., Докл. АН СССР, 134, 1123, 1960.
13. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496, 1960.

**FREE RADICAL REACTIONS IN IRRADIATED POLYTETRAFLUOROETHYLENE.
III. RECOMBINATION OF ALKYLFLUORIDE AND PEROXIDE RADICALS**

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

S u m m a r y

The kinetics and rate constants of recombination of peroxide and alkylfluoride radicals in irradiated teflon of various degrees of crystallinity have been determined with the aid of the ER method. The recombination has been shown to be a second order reaction, the rates in the amorphous zones of the polymer differing from those in the crystalline zones. The degree of crystallinity of the specimens may be estimated from the linear anamorphoses of the kinetic curves. On the basis of the experimental and reported data on the rate constants the recombination mechanism of radicals in polymers has been discussed. The rate of recombination is apparently determined by the motion of the chain segments. The anomalously high values of the pre-exponential factors and the compensation effect in the recombination of alkyl radicals have been interpreted in terms of a fall in the segment rotation barrier on approaching the melting temperature.