

УДК 678.01:54

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ  
В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ**

**IV. РЕАКЦИИ ФТОРАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С МОЛЕКУЛАМИ  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

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

Изучение реакций свободных радикалов в облученных полимерах представляет интерес, во-первых, как метод исследования радиационно-химических процессов в полимерах и, во-вторых, как метод подхода к пониманию механизма реакций свободных радикалов в твердой фазе. Оба эти вопроса относятся, как известно, к очень интересным, но мало изученным областям физической химии. Весьма удобным модельным объектом для таких исследований является, как было показано ранее [1, 2], кристаллический политетрафторэтилен (тефлон), в котором под действием ионизирующего излучения образуются достаточно стабильные фторалкильные радикалы ( $R'$ ).

Ранее нами было проведено определение коэффициентов диффузии различных газов в облученном тефлоне и кинетических констант для реакций образования и распада перекисного радикала ( $RO_2'$ ), а также реакций рекомбинации радикалов  $R'$  и  $RO_2'$  [1—5] и было показано, что для решения задач такого типа можно успешно применять метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В настоящей работе мы изучали реакции радикала  $R'$  с различными молекулами из газовой фазы. Несмотря на большие возможности, которые открывает применение метода ЭПР для изучения таких реакций, в литературе до настоящего времени имеется лишь ограниченное число работ, посвященных этому вопросу, причем почти все они носят качественный характер. Между тем, по-видимому, только количественное изучение кинетики элементарных реакций свободных радикалов может открыть пути к пониманию механизма химических процессов, происходящих в твердой фазе и, в частности, в полимерах. Поэтому, как и в предыдущих работах [1—5], мы обращали особое внимание на количественное изучение кинетики радикальных реакций в облученном тефлоне. Методика эксперимента и обработки результатов была подробно описана ранее [1], поэтому на ней мы останавливаться не будем.

Реакции фторалкильного радикала с молекулами  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ . При взаимодействии  $R'$  с молекулами такого типа наблюдается, наряду с исчезновением спектра радикала  $R'$ , появление спектра нового радикала. При напуске  $NO$  на облученный в вакууме тефлон Горди [8] наблюдал только исчезновение спектра фторалкильного радикала. Однако наши опыты показали, что в определенном интервале температур ( $150$ — $200^\circ$ ) после исчезновения спектра  $R'$  (которое происходит очень быстро, со скоростью, близкой к скорости окисления  $R'$ ) наблюдается постепенное появление нового спектра, относящегося к нитрозофторалкильному радикалу ( $R_{NO}'$ ) [6]. Этот радикал затем в присутствии  $NO$  постепенно исчезает, однако в вакууме он весьма стабилен и не реагирует с  $O_2$  и  $H_2$ .

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования и гибели радикала ( $R_{NO}^{\cdot}$ ) при различных температурах, а также кинетика гибели  $R^{\cdot}$  под действием NO при  $188^{\circ}$ . Измерения проводили на тонких пленках тефлона ( $\sim 100 \mu$ ), где, как было показано ранее [5], диффузия NO уже не является лимитирующей стадией. Мы предполагаем, что при взаимодействии  $R^{\cdot}$  с NO происходят следующие процессы:

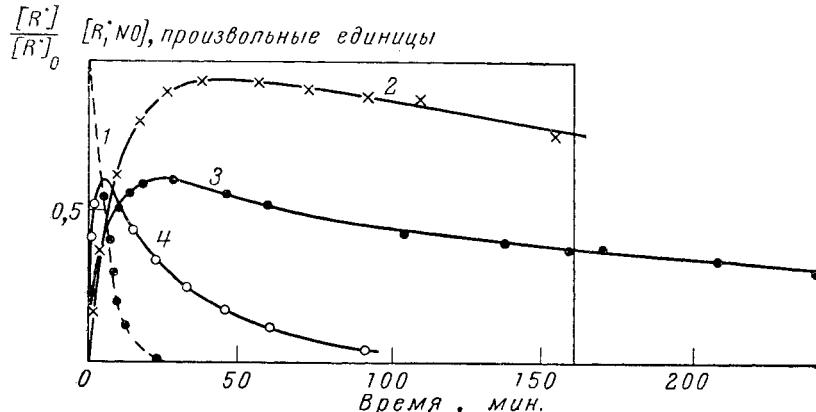
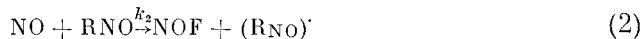


Рис. 1. Кинетика реакции  $R^{\cdot} + NO$  при различных температурах.

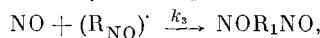
1 — кривая гибели радикала  $R^{\cdot}$  при  $188^{\circ}$ , 2, 3, 4 — кривые образования гибели радикала ( $R_{NO}^{\cdot}$ ) при  $160$ ,  $188$  и  $204^{\circ}$  соответственно. Для кривой 1 масштаб времени уменьшил в  $10$  раз.  $P_{NO} = 300$  м.м. рт. ст.

При этом исчезает спектр радикала  $R^{\cdot}$ . Далее, ввиду ослабления связи  $C-F_{\alpha}$ , в  $\alpha$ -положении относительно NO становится возможной реакция:



и появляется спектр ЭПР, соответствующий радикалу ( $R_{NO}^{\cdot}$ ).

Далее, в результате последующей реакции



наблюдается полное исчезновение спектра ЭПР.

Кинетический расчет записанной схемы действительно приводит к существованию максимумов концентрации ( $R_{NO}^{\cdot}$ ) во времени. Поскольку  $k_1 \gg k_2$ , то кинетика процесса описывается уравнениями:  $dx/dt = -k_2cx$ ,  $dy/dt = k_2cx - k_3cy$ , где  $x = [RNO]$ ,  $y = [(RNO)^{\cdot}]$ ,  $c = [NO]_{\text{раств}}$ . При  $t = 0$ ,  $x = x_0 = [RNO]_0 = [R^{\cdot}]_0$ ,  $y = 0$ .

Решение этой системы дает:

$$y = x_0 \frac{k_2}{k_2 - k_3} (\exp \{-k_3ct\} - \exp \{-k_2ct\}).$$

Для координат точки, соответствующей максимальной концентрации ( $R_{NO}^{\cdot}$ ), из условия  $dy/dt = 0$  можно найти, что

$$t_m = \frac{\ln(k_2/k_3)}{c(k_2 - k_3)}, \quad y_m = x_0 \exp \left\{ \frac{k_3}{k_2 - k_3} \ln(k_2/k_3) \right\}.$$

Анализируя последнее выражение, мы получили, что наблюдающееся на опыте соотношение  $y_m \ll x_0$  может выполняться только при  $k_2 \ll k_3$ . Это находится в соответствии с вполне естественным предположением, что скорость молекулярной реакции (2) должна быть меньше скорости радикальных реакций (1) и (3). В таком случае при  $t \rightarrow \infty$

$$y \approx x_0 (k_2/k_3) \exp \{-k_2ct\} = y_m \exp \{-k_2ct\}$$

и, следовательно, по концевым участкам кинетических кривых приведенного на рис. 1 типа можно определить величину  $k_2c$  при различных температурах. Таким путем мы получили для энергии активации реакции (2) значение  $E_2 = 25 \pm 10$  ккал/моль.

Будем считать, что для радикальной реакции, обратной (2), выполняется соотношение Поляни — Семёнова:

$$E \approx 11,5 - 0,23 q.$$

Тогда для эндотермической реакции (2) получим:

$$E_2 \approx 11,5 + 0,77|q_2| (q_2 < 0),$$

откуда тепловой эффект реакции образования радикала ( $R_{NO}$ ):

$$q_2 \approx -20 + 10 \text{ ккал/моль.}$$

Для того чтобы вычислить энергию связи  $Q_{C-F_\alpha}$  ( $F_\alpha$  — атом F в  $\alpha$ -положении относительно группы NO), необходимо знать величину энергии разрыва  $Q_{NO-F}$ . В литературе, однако, известны лишь величины  $Q_{NO-Br} \approx 28$  ккал/моль и  $Q_{NO-Cl} \approx 36$  ккал/моль [9]. Поэтому мы предположили, что  $Q_{NO-F} \approx 45 \pm 5$  ккал/моль, тогда:

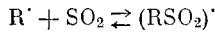
$$Q_{C-F_\alpha} = Q_{NO-F} - q_2 \approx 65 \pm 15 \text{ ккал/моль.}$$

Энергия связи  $Q_{C-F}$  в невозмущенной цепи тефлона составляет примерно 105 ккал/моль [10]. Таким образом,  $Q_{C-F}$  по крайней мере на 25 ккал/моль больше, чем  $Q_{C-F_\alpha}$ . Это находится в соответствии со сделанным на основе анализа спектров ЭПР [6] выводом о том, что реакция (2) может идти только при атаке атома F в  $\alpha$ -положении относительно NO.

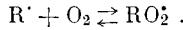
Полученные экспериментальные результаты не дают возможности вычислить энергию активации процессов (1) и (3). Однако можно утверждать, что энергия активации  $E_1$ , по-видимому, мала ( $E_1 \lesssim 5$  ккал/моль), поскольку реакция  $R^\cdot + NO$  идет почти с такой же скоростью как реакция  $R^\cdot + O_2$ , для которой энергия активации была ранее измерена [2, 5]. Смещение максимумов на рис. 1 в зависимости от температуры свидетельствует, вообще говоря, о том, что  $E_3 \approx E_2$ , хотя из теоретических соображений следует ожидать, что  $E_3 < E_2$ . Это противоречие пока остается невыясненным.

Двуокись азота  $NO_2$  реагирует с радикалом  $R^\cdot$  совершенно аналогично NO. Поэтому кинетика реакции  $R^\cdot + NO_2$  и следующих за ней процессов детально не изучалась. Качественные наблюдения показали, что радикал ( $R_{NO}$ ) образуется в меньших концентрациях, чем ( $R_{NO}$ ), что находится в соответствии с меньшей радикальной активностью  $NO_2$ .

При взаимодействии  $R^\cdot$  с  $SO_2$  происходит образование радикала ( $RSO_2$ ), спектр ЭПР которого аналогичен спектру перекисного радикала [7]. Мы обнаружили, что реакция  $R^\cdot$  с  $SO_2$  обратима, поэтому изучение кинетики реакций



проводилось точно так же, как изучение кинетики реакций [2]



Однако, вследствие больших размеров молекулы  $SO_2$ , диффузия ее в тефлоне происходит гораздо медленнее (по сравнению с  $O_2$ ), и в данном случае мы не смогли четко разделить диффузионную и кинетическую области протекания реакций. Последнее обстоятельство связано, вероятно, также и с тем, что энергия связи  $Q_{R^\cdot-SO_2}$ , как будет показано ниже, меньше чем  $Q_{R^\cdot-O_2}$ , и, следовательно, скорость реакции  $R^\cdot + SO_2$  меньше, чем скорость окисления  $R^\cdot$ . Если предположить,

что для пленок толщиной около 10  $\mu$  диффузия  $\text{SO}_2$  уже не является лимитирующей стадией, то для энергии связи  $\text{R}' - \text{SO}_2$  и для энергий активации прямой и обратной реакций получаются следующие приближенные значения:

Энергия связи  $\text{R}' - \text{SO}_2$   $Q_{\text{R}'-\text{SO}_2} \approx 5$  ккал/моль.

Энергия активации реакции  $\text{R}' + \text{SO}_2$   $E \approx 14$  ккал/моль.

Энергия активации реакции  $(\text{RSO}_2)^\cdot \rightarrow \text{R}' + \text{SO}_2$   $E' \approx 19$  ккал/моль.

Уменьшение энергии разрыва  $\text{R}' - \text{SO}_2$  по сравнению с  $\text{R}' - \text{O}_2$  (14 ккал/моль) может быть связано, по-видимому, с различием в строении радикалов  $(\text{RSO}_2)^\cdot$  и  $\text{RO}_2^\cdot$ . Значения предэкспоненциальных множителей в данном случае вычислить не удается.

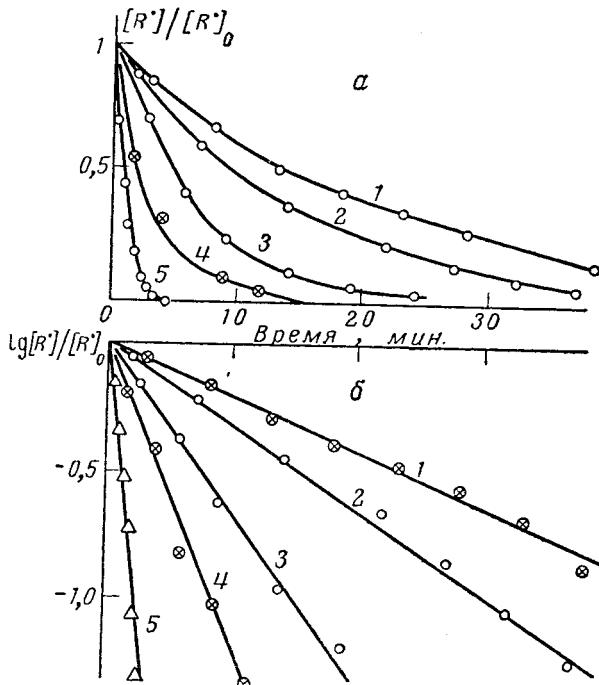


Рис. 2. Кинетика (а) и линейные анаморфозы кинетики (б) реакции  $\text{R}' + \text{H}_2$  при различных температурах.

1 — 54°, 2 — 65°, 3 — 87°, 4 — 112°, 5 — 146°.  $P_{\text{H}_2} = 50$  мм рт. ст.

Реакция с водородом и простейшим углеводородами. Большой интерес представляет наблюдавшаяся ранее Горди [8] и нами [5] реакция  $\text{R}' + \text{H}_2 \rightarrow$ , при которой происходит полное необратимое исчезновение спектра радикала  $\text{R}'^*$ . Мы провели изучение кинетики этой реакции при различных температурах и давлениях водорода.

Результаты измерений, представленные на рис. 2, показывают, что реакция протекает по первому порядку относительно  $[\text{R}']$ ; с другой стороны, скорость этой реакции пропорциональна давлению водорода (см. рис. 3), следовательно, реакция является бимолекулярной:

$$\frac{d[\text{R}']}{dt} = -k [\text{R}'] [\text{H}_2]_{\text{раств}},$$

где  $[\text{R}']$  — концентрация фторалкильных радикалов (измеряемая по спектрам ЭПР),  $[\text{H}_2]_{\text{раств}}$  — концентрация водорода, растворенного в тefлоне,  $k$  — константа скорости реакции. Но  $[\text{H}_2]_{\text{раств}} = k_p P_{\text{H}_2}$ , где

\* Гибель фторалкильных радикалов под действием  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  и легких углеводородов наблюдали также в работе [11].

$k_p$  — константа растворимости,  $P_{H_2}$  — давление водорода над образцом т. е.

$$\frac{d[R]}{dt} = -k k_p P_{H_2} [R] = -k_{\text{эфф}} [R], \ln \left( \frac{[R]}{[R]_0} \right) = -k_{\text{эфф}} t$$

(см. рис. 2), поэтому из наших опытов мы можем измерить только величину

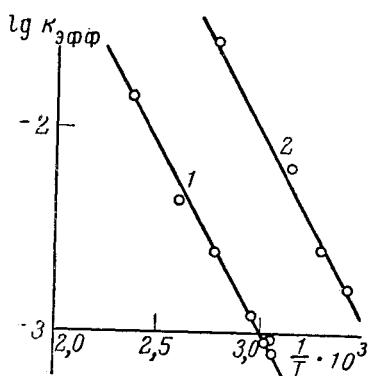


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости реакции  $R' + H_2$  от температуры.  
1 — 50, 2 — 500 мм рт. ст.

поэтому  $E = 8,5 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$

Аналогичным образом мы изучали взаимодействие  $R'$  с метаном, этиленом, пропиленом. Опыты показали, что в присутствии этих газов происходит необратимое исчезновение радикала  $R'$ , однако при более высоких температурах, чем в случае водорода. Некоторые результаты по изучению кинетики этих реакций приведены на рис. 4.

Реакции протекают по бимолекулярному закону (за исключением реакции с  $C_2H_4$ , для которой этого четко показать не удалось). Результаты кинетических исследований реакций свободных радикалов в облученном тефлоне приведены в таблице. Обсуждение полученных результатов будет проведено в следующем сообщении.

Таким образом, как видно из таблицы, метод ЭПР можно успешно использовать для измерения констант элементарных радикальных процессов в облученных полимерах.

Рис. 4. Кинетика (а) и линейные анаморфозы кинетики (б) реакции  $R' + CH_4$  при различных температурах.

$P_{CH_4} = 200 \text{ мм рт. ст.}$   
1 — 120°, 2 — 135°, 3 — 186°,  
4 — 225°, 5 — 271°, 6 — 277°

$$\frac{k_{\text{эфф}}}{P_{H_2}} = k k_p \approx 50 \exp \left\{ -\frac{8500}{RT} \right\} \text{ сек.мм Hg}$$

(см. рис. 3).

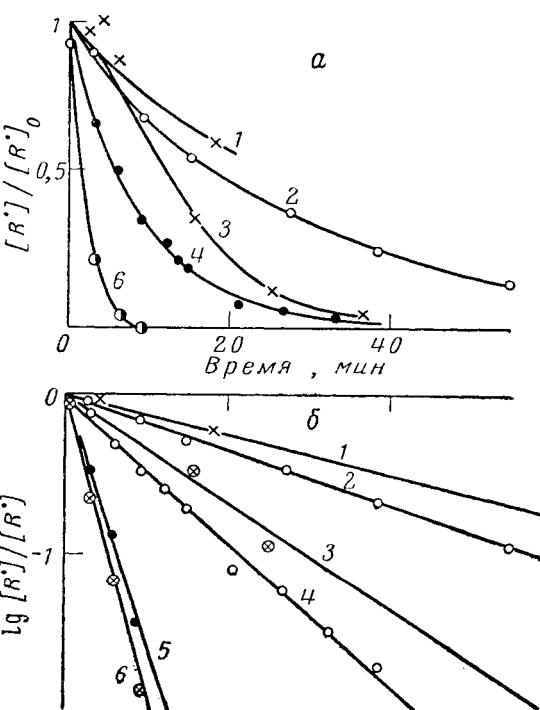
Если  $\Delta H_p$  — теплота растворения газа, а  $E$  — энергия активации реакции, то

$$\frac{k_{\text{эфф}}}{P_{H_2}} = k^0 k_p^0 \exp \left\{ -\frac{E - \Delta H_p}{RT} \right\},$$

отсюда  $k^0 k_p^0 \approx 50 \text{ (сек.мм Hg)}^{-1}$ ;

$$E - \Delta H_p \approx 8,5 \text{ ккал/моль.}$$

Таким образом, получить точное значение константы скорости реакции мы не можем, поскольку величина растворимости газов (кроме кислорода [2]) в облученном кристаллическом тефлоне не известна. Однако известно, что величина  $|\Delta H_p|$  обычно не превышает 1—2 ккал/моль,



**Результаты изучения методом ЭПР кинетики реакции фторалкильного радикала ( $R'$ ) с молекулами из газовой фазы**

Реакция	Температура, °С	Наблюдаемые изменения в спектре ЭПР	Порядок реакции	Константы реакции
$R' + O_2$	0—30	Переход в синглет	2	$k = 10^{-15} \exp\left(-\frac{6000}{RT}\right)$ , см <sup>3</sup> /сек $Q_{R'-O_2} = 14$ ккал/моль
$R' + NO$	0—200	Исчезновение спектра $R'$ с последующим появлением спектра ( $RNO$ )	—	$E \leq 5$ ккал/моль
$R' + NO_2$	0—200	То же	—	—
$R' + SO_2$	50—100	Неполный переход в синглет	2	$E \approx 14$ ккал/моль $Q_{R'-SO_2} \approx 5$ ккал/моль
$R' + H_2$	20—150	Необратимое исчезновение спектра $R'$	2	$kk_p = 50 \exp\left\{-\frac{8500}{RT}\right\}$ (сек·мм Hg) <sup>-1</sup>
$R' + CH_4$	100—250	То же	2	$kk_p \approx 10^{-3} \exp\left\{-\frac{6000}{RT}\right\}$ (сек·мм Hg) <sup>-1</sup>
$R' + C_2H_4$	150—250	»	?	$kk_p \approx 10^{-3} \exp\left\{-\frac{5000}{RT}\right\}$ (сек·мм Hg) <sup>-1</sup>
$R' + C_3H_6$	100—250	»	2	$kk_p \approx 10^{-5} \exp\left\{-\frac{0 \pm 500}{RT}\right\}$ (сек·мм Hg) <sup>-1</sup> *
$R' + CO$	20—150	Без изменений	—	—

\* При высоких температурах энергия активации увеличивается до 15—20 ккал/моль.

Авторы выражают глубокую благодарность Э. Г. Шарояну, Лу Сикунь и Ши Ю-линь, которые принимали участие в проведении ряда экспериментов из числа описанных в настоящей работе.

### Выводы

1. Методом ЭПР изучена кинетика реакций фторалкильных радикалов с молекулами NO и  $NO_2$  из газовой фазы. Предложен механизм образования и гибели нитрозофторалкильного радикала, произведена оценка энергии активации первой из этих реакций.

2. Исследована кинетика обратимой реакции фторалкильных радикалов с двуокисью серы. Получены приближенные значения энергии связи  $R-SO_2$  (~5 ккал/моль) и энергии активации прямой и обратной реакций (14 и 19 ккал/моль).

3. Изучена кинетика гибели фторалкильных радикалов под действием водорода и легких углеводородов ( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ). Показано, что скорость гибели пропорциональна давлению газа над полимером. Измерены эффективные константы скорости реакций; полученные значения энергий активации лежат в пределах 0—10 ккал/моль.

Институт химической физики АН СССР  
Институт химической кинетики  
и горения СО АН СССР

Поступила в редакцию  
16 III 1962

## 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, 1634, 1959.
3. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 3, 882, 1961.
4. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 499, 1960.
5. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Труды Ташкентской конференции по мирному использованию атомной энергии, т. 2, Изд. АН УзССР, Ташкент, 1960, стр. 431.
6. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, 8, 811, 1960.
7. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, Г. М. Жидомиров, Ж. структ. химии, 3, 21, 1962.
8. H. Rexroad, W. Gordy, J. Chem. Phys., 30, 399, 1959.
9. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1960.
10. R. E. Florin, L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards, 65A, 375, 1961.
11. T. Matsugashita, K. Shinochura, J. Chem. Phys., 35, 1652, 1961.

---

### INVESTIGATION OF FREE RADICAL REACTIONS IN IRRADIATED POLYTETRAFLUOROETHYLENE.

#### IV. REACTION OF FLUOROALKYL RADICALS WITH MOLECULES FROM THE GAS PHASE

*Ya. S. Lebedev, Yu. D. Tsretkov, V. V. Voerodskii*

##### Summary

The reaction kinetics of fluoroalkyl radicals in irradiated teflon with gaseous molecules ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) has been investigated at varying temperatures and pressures by electron paramagnetic resonance and the kinetic constants for some of the reactions have been calculated.