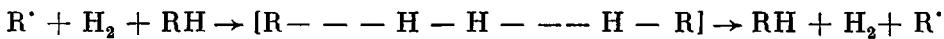


ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ НА КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

B. C. Пудов

В данном сообщении рассмотрены те особенности протекания радикальных реакций в процессах деструкции полимеров, которые связаны с образованием большого количества низкомолекулярных продуктов. Как правило, такие процессы (термическая, термоокислительная деструкция) протекают при повышенных температурах.

Миграция свободной валентности. В результате исследования низкотемпературной рекомбинации макрорадикалов в полимерах были предложены два основных механизма перемещения свободной валентности в полимерах [1—3]. Первый механизм предполагает участие свободного водорода, перемещение которого осуществляется через образование трехчленного промежуточного комплекса по схеме



Скорость такой миграции естественно зависит от концентрации водорода.

Вторая возможность — «эстафетная» миграция в результате осуществления актов передачи цепи



Скорость перемещения валентности по этому механизму может быть охарактеризована коэффициентом диффузии [4]

$$D_0 = \frac{1}{6} \lambda^2 k_1 [RH], \quad (I)$$

где λ — среднее расстояние, на которое перемещается радикал в одном акте реакции (1), k_1 — константа скорости реакции (1). Так как λ обычно мало отличается от $5 \cdot 10^{-8}$ см, k_1 от $10^2 - 10^4$ см³/моль·сек, то D_0 лежит в пределах $10^{-13} - 10^{-15}$ см²/сек.

При наличии в полимере низкомолекулярных продуктов деструкции (углеводородов, кетонов, альдегидов и т. п.), которые мы в дальнейшем независимо от их химической природы будем обозначать символом rH , можно представить следующую картину перемещения свободной валентности. В результате реакции



образуется низкомолекулярный радикал r^\cdot (алкильный или в присутствии O_2 перекисный), который за время своей жизни τ перемещается на расстояние

$$\lambda = \sqrt{6D_0\tau}, \quad (II)$$

где D_0 — коэффициент диффузии. При температуре выше 100° D_0 для разных rH и r^\cdot находится в пределах $10^{-6} - 10^{-8}$ см²/сек. Из работ [5, 6] следует, что λ может быть весьма большим. Например, изопропильный радикал в отсутствие кислорода прежде, чем погибнет, проходит расстояние в несколько микрон.

Если r^\cdot погибает в реакции



то в итоге оказывается, что радикал R^\cdot «скачком» перемещается на расстояние $\lambda = \sqrt{6D_0\tau}$. Частота таких скачков $v = k_2 [rH]$.

Следовательно, коэффициент химической диффузии радикала R' равен

$$D_1 = D_0 k_2 [rH] \tau \quad (III)$$

Если r' исчезает исключительно в реакции (3), то $\tau = 1/k_3 [RH]$. В этом случае

$$D_1 = D_0 k_2 [rH]/k_3 [RH] \quad (IV)$$

Можно полагать, что $k_2/k_3 \approx 1-10^2$, так как продукты деструкции, как правило, более реакционноспособны, чем исходное вещество. Поэтому при $D_0 = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ $D_1 = (10^{-7}-10^{-6}) [rH]/[RH]$.

Концентрацию низкомолекулярных продуктов [rH] можно оценить следующим образом. В нес слишком толстых (толщина $l < 1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}$) пленках полимера изменение [rH] в стационарной реакции в основном определяется диффузией из массы полимера в газовую фазу

$$W + D_0 \frac{d^2 [rH]}{dx^2} = 0, \quad (V)$$

где W — скорость образования низкомолекулярных продуктов, x — расстояние от центра пленки. Если полагать, что W постоянна по всему объему полимера, то решение (V) при условии $[rH] = 0$ на поверхности полимера запишется в виде

$$[rH] = \frac{W}{2D_0} \left(\frac{l^2}{4} - x^2 \right) \quad (VI)$$

Нами было показано [7], что при окислении полипропилена (ПП) суммарная скорость образования низкомолекулярных продуктов деструкции составляет 15% от скорости распада гидроперекиси. При 130° в стационарной реакции эта величина равна $5 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/\text{см}^3 \cdot \text{сек}$. Следовательно, при $D_0 = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $l = 10^{-2} \text{ см}$ в центре образца $[rH] = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{см}^3$. Отсюда в соответствии с (IV)

$$D_1 = 0,25 (10^{-8}-10^{-10}) \text{ см}^2/\text{сек}$$

Таким образом, скорость перемещения свободной валентности по предложенному механизму в окисляющемся ПП примерно на пять порядков выше скорости эстафетного перемещения.

Рекомбинация радикалов. Скорость рекомбинации радикалов в полимерах лимитируется скоростью их сближения. Поэтому константу скорости их рекомбинации можно записать в виде, предложенном Смолуховским для диффузионно-контролируемых реакций

$$k_{\text{рек}} = 4\pi d D \quad (VII)$$

Здесь d — сумма радиусов сталкивающихся частиц; D — сумма их коэффициентов диффузии.

В случае эстафетного механизма D определяется из (1). Тогда, как показано в [4], $k_{\text{рек}}$ по порядку величин должна совпадать с константой скорости реакции (1)

$$k_{\text{рек}} = \frac{4}{3} \pi k_1 \quad (VIII)$$

Используя данные о рекомбинации алкильных радикалов в полиэтилене при комнатной температуре, авторы [4] показали, что соотношение (VIII) действительно выполняется.

Однако это не всегда так. Например, в работе [8] были определены константы скорости продолжения и обрыва цепи при окислении ПП, которые при 130° оказались равными $4,2$ и $4,5 \cdot 10^6 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ соответственно. Очевидно, что скорость эстафетного перемещения свободной валентности не может обеспечить такую высокую скорость рекомбинации радикалов.

В [9] уже отмечалось, что наблюдаемые скорости рекомбинации могут быть обусловлены участием в этом процессе низкомолекулярных продуктов деструкции.

В этом случае гибель радикалов осуществляется в реакциях



Изменение концентраций радикалов r^{\cdot} и R^{\cdot} описывается следующими уравнениями:

$$\frac{d[r^{\cdot}]}{dt} = k_2 [rH] [R^{\cdot}] - k_3 [RH] [r^{\cdot}] - k_4 [r^{\cdot}] [R^{\cdot}] - 2k_5 [r^{\cdot}]^2 \quad (IX)$$

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = k_3 [RH] [r^{\cdot}] - k_2 [rH] [R^{\cdot}] - k_4 [r^{\cdot}] [R^{\cdot}] \quad (X)$$

Если положить $\frac{d[r^{\cdot}]}{dt} \approx 0$, то из (IX) и (X) можно получить

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = 2k_4 [r^{\cdot}] [R^{\cdot}] + 2k_5 [r^{\cdot}]^2 \quad (XI)$$

Здесь k_4 — константа скорости диффузионно-контролируемого процесса (4), определяемая в соответствии с уравнением (VII). Можно полагать, что $k_5 \approx 2k_4$. Нетрудно убедиться, что практически во всех случаях $[r^{\cdot}] \ll [R^{\cdot}]$, поэтому в (XI) член $2k_5 [r^{\cdot}]^2$ можно опустить

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = 2k_4 [r^{\cdot}] [R^{\cdot}] \quad (XII)$$

Если в (XII) подставить $[r^{\cdot}]$ из (IX), то

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = 2k_4 \frac{k_2 [rH]}{k_3 [RH] + k_4 [R^{\cdot}]} [R^{\cdot}]^2 \quad (XIII)$$

Из уравнения (XIII) видно, что при больших концентрациях $[R^{\cdot}]$, когда $k_4 [R^{\cdot}] \gg k_3 [RH]$, скорость гибели радикалов описывается уравнением первого порядка относительно их концентрации

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} \approx 2k_2 [rH] [R^{\cdot}] \quad (XIV)$$

Если $k_4 [R^{\cdot}] \sim 10 k_3 [RH]$, то гибель приблизительно 80—90% радикалов описывается уравнением (XIV). Лишь при $k_4 [R^{\cdot}] \ll k_3 [RH]$ скорость исчезновения радикалов пропорциональна их концентрации во второй степени

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = 2k_4 \frac{k_2 [rH]}{k_3 [RH]} [R^{\cdot}]^2 = 8\pi D_0 \frac{k_2 [rH]}{k_3 [RH]} [R^{\cdot}]^2 \quad (XV)$$

Как видно, уравнение (XV) получается подстановкой (IV) в (VII). Условие $k_4 [R^{\cdot}] \ll k_3 [RH]$ означает, что уравнение Смолуховского справедливо в том случае, когда расстояние между двумя соседними радикалами больше длины «прыжка» радикала R^{\cdot} .

$$\lambda = \sqrt{6D_0 \frac{1}{k_3 [RH]}} \quad \blacksquare$$

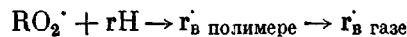
Если в уравнении (XV) положить $d \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $D \approx 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, $k_2/k_3 \approx 200$, $[rH] = 6 \cdot 10^{-6}$ и $[RH] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{см}^3$, то $k_{\text{рек}} = 3,5 \cdot 10^9 \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{сек}$, тогда как в [8] было найдено, что в ПП при 130° эта константа равна $9 \cdot 10^9 \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{сек}$.

Таким образом, предлагаемый механизм рекомбинации радикалов в принципе может обеспечить очень большие скорости гибели радикалов.

Из уравнения (XIII) вытекает еще одно интересное следствие. Скорость исчезновения радикалов пропорциональна концентрации низкомолекулярных продуктов в полимере. В соответствии с (VI) скорость гибели радикалов оказывается разной в различных слоях полимера: она максимальна в центре образца и минимальна на его поверхности, где она в основном определяется скоростью эстафетной миграции свободной валентности.

Вследствие этого при окислении полимеров концентрации перекисных радикалов и гидроперекисей должны быть функциями расстояния от поверхности образца полимера даже в том случае, когда диффузия кислорода не лимитирует скорость процесса, а константа скорости гибели радикалов должна зависеть от толщины образца. Лишь в достаточно тонких пленках полимера ($l < 10^{-4} - 10^{-5}$ см) константа скорости должна снижаться до «нормальной» величины, определяемой скоростью эстафетной миграции свободной валентности.

Как уже отмечалось в [5], низкомолекулярные радикалы могут выходить из массы полимера в газовую фазу. Такой процесс следует рассматривать как линейную гибель радикалов



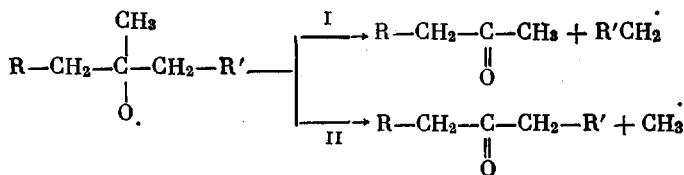
Согласно [6], доля α радикалов r^{\cdot} , вылетевших из объема полимера, равна $\alpha = 2th (\sqrt{k_3 [RH]/D} (l/2)/l\sqrt{k_3 [RH]/D})$.

Если положить $k_3 = 4 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{сек}$, $[RH] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{см}^3$ и $D = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, то можно видеть, что уже при $l = 10^{-3} \text{ см}$ α имеет заметную величину (0,07).

Влияние «испарения» низкомолекулярных радикалов на кинетику радиационной деполимеризации тефлона обсуждено в работе [10].

Выход радикалов из клетки. При распаде гидроперекисей полимеров эффективность образования радикалов мала [9]. Причина этого явления заключается в том, что макрорадикалы, образующиеся из гидроперекисей полимеров, вследствие малой подвижности не могут разойтись на достаточно большое расстояние и с высокой вероятностью рекомбинируют в «клетке». Например, при распаде гидроперекиси ПП в вакууме вероятность выхода радикалов равна 0,01 [11].

Нам представляется возможным, что с образованием низкомолекулярных радикалов может быть связан один из механизмов выхода радикалов из клетки. Так, при распаде гидроперекиси ПП в клетке образуются радикалы R^{\cdot} и RO^{\cdot} . Радикал RO^{\cdot} может распадаться по двум направлениям



Образующийся во втором случае метильный радикал обладает большой подвижностью и легко может выйти из клетки. Как можно судить по данным [12], вероятность образования метильного радикала при распаде гидроперекиси ПП составляет величину, близкую к 0,01.

Конечно, такой механизм не является универсальным и действует только в тех случаях, когда возможен распад радикалов RO^{\cdot} с образованием низкомолекулярных радикалов.

Выводы

1. Рассмотрен механизм миграции свободной валентности с участием продуктов деструкции.

2. Показано, что скорость рекомбинации радикалов при участии продуктов деструкции может быть значительно выше скорости «эстафетной» рекомбинации.

3. Рассмотрена возможность выхода радикалов из «клетки» путем распада макрорадикала с образованием низкомолекулярного радикала.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dole, F. Grasso, J. Phys. Chem., **66**, 193, 1962.
2. C. E. Bresler, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, Ф. Сеч, Н. Смейтек, Физика твердого тела, **5**, 675, 1963.
3. M. G. Ogleod, Polymer, **4**, 451, 1963.
4. D. Geusser, C. Wagner, Nature, **208**, 72, 1965.
5. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Ж. физ. химии, **41**, 2951, 1967.
6. О. А. Запорожская, В. С. Пудов, Докл АН СССР, **169**, 109, 1969.
7. В. С. Пудов, Диссертация, 1963.
8. J. Chein, C. Boss, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 3097, 1967.
9. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, **39**, 130, 1970.
10. R. E. Flory, L. A. Wall, Macromolecules, **3**, 560, 1970.
11. А. М. Толкес, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., **B12**, 896, 1970.
12. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., **B10**, 287, 1968.