

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1976

УДК 541.(64+127)

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

*B. A. Radzig*

### Обзор

Рассмотрены кинетические закономерности бимолекулярных свободно-радикальных реакций в твердых полимерах. Подробно проанализированы кинетические модели (полихроматическая и диффузионно-контролируемая), используемые для описания процессов в твердой фазе. Приведены и обсуждаются экспериментальные данные по исследованию кинетики простых свободно-радикальных реакций: гибели радикальных пар и отрыва макрорадикалом атома водорода. Для этих реакций характерно распределение реагирующих частиц по их кинетическим свойствам, которое обусловлено сложным характером молекулярной подвижности в полимерной матрице.

В бимолекулярной реакции можно выделить две стадии — сближение реагирующих частиц и непосредственное взаимодействие между ними, приводящее к образованию продуктов реакции. В соответствии с этим могут существовать два предельных режима процесса: первый, когда его скорость определяется подвижностью реагирующих частиц, и второй, когда лимитирующей стадией является собственно химическое взаимодействие (кинетическая область).

Основная особенность твердого тела — сильно заторможенная подвижность частиц, которая часто является основным фактором, определяющим кинетику химических превращений. Характер молекулярной подвижности в полимерах достаточно сложен. Это проявляется в их релаксационном спектре, имеющем несколько максимумов, связанных с размораживанием подвижности различных групп атомов в макромолекуле [1, 2]. Переходы, особенно низкотемпературные, обычно наблюдаются в широком температурном диапазоне, что связано с неупорядоченной структурой полимеров и отражает различия в локальных свойствах матрицы.

Используемые методы изучения молекулярной подвижности: ЯМР, диэлектрические (ДЭП) и механические потери (МП) позволяют определять лишь частоты движений, но не их амплитуды. Ввиду сложного характера подвижности частиц в полимерных системах, а также отсутствия необходимых сведений об амплитудах движения, до сих пор не разработаны количественные методы описания подвижности частиц во всем интервале их смещений, которые требуются для описания кинетики химических реакций в подобных системах.

Изучение кинетических закономерностей реакций в тех случаях, когда их скорости лимитируются тепловым движением макрорадикалов, служит одним из методов исследования молекулярной подвижности в полимерах. Преимущество этого метода заключается в возможности оценки амплитуд молекулярных движений (зная концентрацию реагирующих частиц, можно оценить расстояние, на которое им необходимо сместиться для того, чтобы произошел акт реакции). Для этой цели особенно удобно исследо-

вание свободно-радикальных реакций с использованием метода ЭПР, позволяющего надежно определять абсолютные концентрации активных центров. Однако до настоящего времени изучение связи между структурой и подвижностью в полимерных системах, с одной стороны, и кинетикой протекания химических процессов, с другой, ограничено лишь качественными наблюдениями.

Значительная часть кинетических исследований химических процессов в твердых полимерах посвящена изучению реакций гибели свободных радикалов. В результате было установлено, что кинетические закономерности этих процессов имеют специфический характер. В некоторых случаях реакции протекают до определенной глубины, зависящей в основном от температуры, после чего скорость процесса резко уменьшается, т. е. наблюдается кинетическое торможение реакции. При этом кривые, описывающие уменьшение концентрации радикалов со временем, имеют вид «ступенек», и подобная кинетика была названа «ступенчатой» [3, 4]. В других случаях, когда реакция протекает практически до конца, кинетические кривые имеют ускоренный начальный участок, а затем следуют уравнению реакции второго порядка ( $-dN/dt = kN^2$ ) [5, 6].

Основной целью данного сообщения является обсуждение специфических кинетических закономерностей бимолекулярных свободно-радикальных реакций в твердых полимерах.

Первая часть сообщения посвящена рассмотрению моделей, применяемых для описания кинетики реакций, протекающих в твердой фазе. Эти модели были предложены для описания процессов отжига радиационных дефектов в германии [7, 8] и закономерностей электропроводности в напыленных металлических пленках [9]. Их используют и при изучении химических реакций в твердых полимерах.

### Кинетическое описание бимолекулярных реакций

Рассмотрим бимолекулярную реакцию  $A + B \rightarrow$  продукты. Пусть  $k = k(r)$  — константа скорости этой реакции, зависящая только от расстояния  $r$  между частицами А и В. Введем условные концентрации [10–13]  $n_A(r, t)$  и  $n_B(r, t)$ , которые обозначают концентрации частиц А и В, расположенных на расстоянии  $r$  в момент времени  $t$  от произвольно выбранных центров В и А соответственно. Условные концентрации удовлетворяют соотношениям

$$\lim_{r \rightarrow \infty} n_A(r, t) = N_A, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} n_B(r, t) = N_B, \quad (1)$$

где  $N_A$  и  $N_B$  — средние по объему концентрации частиц А и В. При  $N_A = N_B$   $n_A(r, t) = n_B(r, t)$ .

Если движение частиц А и В можно описать уравнением диффузии с коэффициентом взаимной диффузии  $D$  (одинаковым для всех частиц), то кинетическое уравнение для функций  $n_A(r, t)$  и  $n_B(r, t)$  примет вид [13]

$$-\frac{\partial n_A(r, t)}{\partial t} = k(r)n_A(r, t) + \left[ \int_{a_0}^{\infty} k(\rho)n_B(\rho, t) \cdot 4\pi\rho^2 d\rho \right] n_A(r, t) + \\ + \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n_A(r, t)}{\partial r} \right) \quad (2)$$

$$-\frac{\partial n_B(r, t)}{\partial t} = k(r)n_B(r, t) + \left[ \int_{a_0}^{\infty} k(\rho)n_A(\rho, t) \cdot 4\pi\rho^2 d\rho \right] n_B(r, t) + \\ + \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n_B(r, t)}{\partial r} \right) \quad (2a)$$

Здесь  $a_0$  — минимальное расстояние, на которое могут сблизиться частицы (сумма их радиусов взаимодействия).

В этих уравнениях два первых слагаемых описывают скорость убыли  $n_A(r, t)$  и  $n_B(r, t)$ , обусловленную химической реакцией между А и В, а третий член характеризует скорость изменения условной концентрации, вызванную диффузией частиц. Кинетические уравнения для  $N_A$  и  $N_B$  можно получить из (2) и (2а), устремив  $r$  к бесконечности и используя выражения (1)

$$-\frac{dN_A}{dt} = \left[ \int_{a_0}^{\infty} k(\rho) n_B(\rho, t) \cdot 4\pi\rho^2 d\rho \right] N_A \quad (3)$$

$$-\frac{dN_B}{dt} = \left[ \int_{a_0}^{\infty} k(\rho) n_A(\rho, t) \cdot 4\pi\rho^2 d\rho \right] N_B \quad (3a)$$

При  $D=0$  уравнения (2), (2а) и (3), (3а) описывают кинетику реакции в системе неподвижных частиц, которая определяется видом зависимости  $k$  от расстояния и характером пространственного распределения частиц. В работах [10, 11] эти уравнения с учетом дополнительных членов, описывающих мономолекулярный распад активных центров, были использованы для описания спада люминесценции в облученных твердых телах. В работах [12, 13] они были применены для анализа кинетики тунNELьного переноса электрона в конденсированной фазе. В этом случае  $k=k_0 \exp(-\gamma r)$ . Авторы проанализировали особенности кинетики для некоторых видов начального пространственного распределения частиц.

В работе [13] анализ кинетики тунNELьного переноса электрона был распространен на случай, когда в системе возможна диффузия частиц, и были получены выражения, описывающие кинетику процесса для некоторых предельных случаев.

Константа скорости реакции  $k$  может зависеть не только от расстояния между частицами А и В, но и от других параметров (ориентации, структуры ближайшего окружения). В этом случае удобно ввести функции распределения  $n_A(k, t) dk$ ,  $n_B(k, t) dk$ , которые обозначают количество частиц А и В в единичном объеме, реагирующих с константой скорости  $k$  в момент времени  $t$  с произвольно выбранными частицами В и А соответственно. Эти функции являются аналогами условных концентраций и связаны со средними концентрациями соотношениями

$$N_A = \int_0^{k_{\max}} n_A(k, t) dk, \quad N_B = \int_0^{k_{\max}} n_B(k, t) dk \quad (4)$$

Кинетические уравнения для  $n_A(k, t)$  и  $n_B(k, t)$  имеют вид

$$-\frac{\partial n_A(k, t)}{\partial t} = kn_A(k, t) + \left[ \int_0^{k_{\max}} kn_B(k, t) dk \right] n_A(k, t) + F_A(k, t) \quad (5)$$

$$-\frac{\partial n_B(k, t)}{\partial t} = kn_B(k, t) + \left[ \int_0^{k_{\max}} kn_A(k, t) dk \right] n_B(k, t) + F_B(k, t) \quad (5a)$$

Третье слагаемое в выражениях (5) и (5а) характеризует скорость изменения  $n_A(k, t)$  и  $n_B(k, t)$  в результате возможных переходов частиц между разными фракциями (т. е. состояниями с разными  $k$ ). Функции распределения. Вид функций  $F(k, t)$ , описывающей «перемешивание» функции распределения  $n(k, t)$ , определяется процессами, вызывающими изменения кинетических свойств реагирующих частиц. Если в системе размежена тепловая подвижность, то «перемешивание» обусловлено диффузией активных центров (тепловое «перемешивание» функции распределения). О других возможных причинах, вызывающих изменения кинетических свойств частиц, будет сказано ниже.

Условие сохранения полного числа частиц в системе в результате процесса, описываемого функцией  $F(k, t)$ , имеет вид

$$\int_0^{k_{\max}} F(k, t) dk = 0 \quad (6)$$

Суммируя (5) и (5a) по  $k$  и используя соотношения (4) и (6), получим кинетические законы изменения средних концентраций частиц

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = \left[ \int_0^{k_{\max}} kn_B(k, t) dk \right] N_A = \left[ \int_0^{k_{\max}} kn_A(k, t) dk \right] N_B \quad (7)$$

В уравнениях (5) второе слагаемое учитывает тот факт, что частица имеет много соседей, с которыми она может реагировать с различными константами скорости. Величина константы, как правило, сильно зависит от параметров, определяющих взаиморасположение частиц. Тогда в первом приближении можно считать, что реакция протекает между теми двумя центрами, которые характеризуются максимальной величиной константы. Если  $k$  зависит только от расстояния, то это ближайшие соседи, при условии, что один из них не расположен еще ближе к третьей частице. В этом случае реагирующие центры можно разбить на пары, так что реакция протекает только внутри этих пар.

Пусть  $\frac{1}{2} n(k, t) dk$  определяет число пар, реагирующих с константой скорости  $k$  в момент времени  $t$ . Тогда

$$N = \int_0^{k_{\max}} n(k, t) dk \quad (8)$$

Кинетическое уравнение для функции  $n(k, t)$  имеет вид

$$-\frac{\partial n(k, t)}{\partial t} = kn(k, t) + F(k, t), \quad (9)$$

а скорость изменения концентрации частиц равна

$$-\frac{dN}{dt} = \int_0^{k_{\max}} kn(k, t) dk \quad (10)$$

**Случай «ступенчатой» кинетики.** В тех случаях, когда кинетические кривые имеют «ступенчатый» характер, скорость процесса резко уменьшается по достижении определенной, зависящей от температуры глубины превращения. Это указывает на то, что взаимные переходы частиц из одной фракции в другие (из менее в более активные и наоборот) заторможены и можно пренебречь перемешиванием функции распределения ( $F(k, t)=0$  в уравнениях (5) и (9)). Тогда мы приходим к полихроматической модели кинетики реакции в твердом теле, предложенной в работах [4, 9], согласно которой

$$n(k, t) = n(k, 0) e^{-kt}; \quad N = \int_0^{k_{\max}} n(k, 0) e^{-kt} dk \quad (11)$$

Подробнее остановимся на реакции гибели свободных радикалов. Прямое физическое взаимодействие между нейтральными радикалами проявляется на расстояниях  $r \leq r_0 \approx 4 \text{ \AA}$ . Если частицы разделены большим расстоянием, то они вначале должны сблизиться, чтобы могла произойти

**химическая реакция.** В процессе сближения они проходят через различные промежуточные состояния. Характеризуя пару частиц, разделенных расстоянием  $r > r_0$ , величиной константы скорости реакции  $k$ , мы предполагаем, что подвижность частиц носит такой характер: время от времени происходят смещения радикалов со сравнительно большими амплитудами (несколько ангстрем и больше) относительно равновесного положения. Другими словами, пара частиц выжидает «удобного случая» и затем быстро (по сравнению со временем ожидания) происходит «соударение», в результате которого может произойти химическое превращение, либо частицы возвратятся в исходное состояние. Лимитирующей стадией процесса является возникновение «благоприятных» для сближения частиц условий в окружающей микрообласти, и константа скорости  $k$  характеризует именно эту стадию. В этом состоит физическое содержание полихроматической модели реакции в твердом теле применительно к реакциям свободных радикалов.

Одной из возможных физических причин, приводящих к процессу такого типа, является возникновение флуктуации, размягчающей промежуточную микрообласть, в результате чего частицы получают подвижность [4].

Подобная модель может быть справедлива для описания реакции между частицами, разделенными не слишком большим расстоянием, так как маловероятно, чтобы в результате одного акта они могли переместиться на расстояние в несколько десятков ангстрем.

Целью кинетического анализа является определение вида функции распределения частиц по их кинетическим свойствам с помощью уравнения (11). Для этого необходимо построить обратное преобразование Лапласа функции  $N(t)$ . Это — интегральное преобразование, и для нахождения вида функции  $n(k, 0)$  необходимо знать, как меняется  $N(t)$  во всем интервале времен наблюдения  $0 \leq t \leq \infty$  [15].

Экспериментально обычно получают часть кинетической кривой. Соответственно и функцию  $n(k, 0)$  можно определить в ограниченном интервале значений  $k$ . Для восстановления вида  $n(k, 0)$  при всех возможных значениях  $k$  приходится экстраполировать функцию  $N$  в область больших и малых времен, что приводит к неточности в определении функции распределения.

В случае «ступенчатой» кинетики экспериментальные кривые часто удовлетворительно спрямляются в координатах  $N/N_0$ ,  $\ln t$ . Тогда из уравнения (11) следует, что функция распределения имеет вид

$$n(k, 0) = A/k \quad (12)$$

Для выполнения условий нормировки необходимо, чтобы распределение (12) было ограничено сверху ( $k_{\max}$ ) и снизу ( $k_{\min}$ ). Эти требования представляются вполне оправданными. Значение константы должно быть ограничено сверху величиной кинетической константы химической реакции, а значение  $k_{\min}$  должно быть ограничено снизу величиной константы скорости поступательной диффузии в системе. Тогда

$$A = \left[ \ln \left( \frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right) \right]^{-1} N_0$$

Линейная связь между  $N/N_0$  и  $\ln t$  для функции вида (12) выполняется для времен  $t$  таких, что

$$t \ll (k_{\min})^{-1}; \quad t \gg (k_{\max})^{-1} \quad (13)$$

Для этого необходимо, чтобы распределение было достаточно широким. При этом

$$\frac{N}{N_0} = \left[ \ln \left( \frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right) \right]^{-1} [-\ln(1.76k_{\min}) - \ln t] \quad (14)$$

Таким образом, откладывая экспериментальные данные в координатах  $N/N_0$ ,  $\ln t$  и экстраполируя линейный участок до пересечения с линиями  $N/N_0=0$  и 1, можно определить величины  $k_{\max}$  и  $k_{\min}$ . В областях, для которых условия (13) не выполняются, т. е. для очень малых и очень больших глубин превращения, линейная связь между  $N/N_0$  и  $\ln t$  нарушается.

Если константу можно представить в виде  $k=k_0 \exp(-E/RT)$ , причем величины  $k_0$  одинаковы для всех  $k_{\min} \leq k \leq k_{\max}$ , то различия в кинетических свойствах частиц обусловлены различиями в энергиях активации. В этом случае [4] вид функции распределения числа частиц по энергиям активации ( $n(E, 0)$ ) будет прямоугольным

$$n(k, 0) dk = N_0 \left[ \ln \left( \frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right) \right]^{-1} \frac{dk}{k} = N_0 \frac{dE}{E_{\max} - E_{\min}} = n(E, 0) dE$$

Здесь  $E_{\max}$  и  $E_{\min}$  – значения энергии активации констант  $k_{\min}$  и  $k_{\max}$  соответственно (обычно  $E_{\max} > E_{\min}$ ). Соотношение (14) преобразуется к виду

$$\frac{N}{N_0} = \frac{E_{\max}}{E_{\max} - E_{\min}} - \frac{RT}{E_{\max} - E_{\min}} [\ln(1,76k_0) + \ln t] \quad (15)$$

Из выражения (15) видно, что  $N/N_0$  должно линейно зависеть от температуры при равных временах выдержки образца, причем

$$E_{\max}/E_{\min} = T_{\max}/T_{\min}$$

или

$$(E_{\max} - E_{\min})/E_{\min} = (T_{\max} - T_{\min})/T_{\min}$$

Здесь  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  – значения температур, полученные экстраполяцией линейного участка зависимости  $N/N_0$  от пересечения с линиями  $N/N_0=1$  и 0 соответственно.

Таким образом, из кривых падения концентрации активных центров при «ступенчатом» разогреве образца можно определить относительную ширину распределения частиц по энергиям активации [4].

Общие кинетические закономерности процесса, обусловленные распределением реагирующих частиц по энергиям активации при произвольном порядке элементарной реакции и различных режимах отжига образца, проанализированы в работе [16].

Примеры анализа экспериментальных данных с использованием представлений полихроматической кинетики можно найти в работах [5] (гибель радикалов в облученных веществах), [17, 18] (рекомбинация радикальных пар), [14, 19] (окисление радикалов).

Для выяснения физических причин, вызывающих распределение частиц по их кинетическим свойствам, необходимо связать величину  $k$  с параметрами, характеризующими взаимное расположение частиц и структуру их ближайшего окружения. Для свободно-радикальных реакций это пока мало изученная проблема. Для ее решения в первую очередь необходимо проведение специальных экспериментальных исследований.

**Модель диффузионно-контролируемой реакции.** В общем случае при анализе кинетики реакции необходимо учитывать процессы, приводящие к «перемешиванию» функции распределения ( $F(k, t) \neq 0$  в выражениях (5) и (9)).

Модель диффузионно-контролируемой реакции была рассмотрена в работах [7, 20]. Было принято, что движение частиц подчиняется уравнению диффузии (с одинаковым для всех частиц  $D$ ) в изотропной среде. Акт химической реакции происходит при попадании реагирующих частиц в некоторый объем радиуса  $r_0$ , называемый «клеткой». В случае так называемых граничных условий Смолуховского связь между  $k$  и  $r$  (взаимное расстояние между частицами) имеет вид:  $k=0$  при  $r>r_0$  и  $k=\infty$  при  $r \leq r_0$ .

Кинетическое уравнение для функции  $n(r, t)$  принимает вид

$$-\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right)$$

Интегрируя его по  $r$  от  $r_0$  до бесконечности с весовой функцией  $4\pi r^2$ , получим

$$-\frac{dN}{dt} = 4\pi r_0^2 \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} \quad (16)$$

Скорость реакции в этом случае равна диффузионному потоку частиц через поверхность сферы радиуса  $r_0$ , окружающую произвольно выбранную частицу.

Для случайного пространственного распределения частиц и  $n(r, 0) = 0$  при  $r \leq r_0$  имеем [7]:

$$-\frac{dN}{dt} = k_D \left( 1 + \sqrt{\frac{\tau}{t}} \right) N^2; \quad k_D = 4\pi r_0 D, \quad \tau = \frac{r_0^2}{D} \quad (17)$$

Интегрируя выражения (17), получим

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = k_D t + k_D \sqrt{\tau t} \quad \text{или} \quad \frac{\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0}}{t} = k_D + k_D \sqrt{\frac{\tau}{t}} \quad (18)$$

Кинетические кривые должны спрямляться в координатах  $(1/N - 1/N_0)/t$ ,  $1/\sqrt{t}$ , причем наклон прямой равен  $k_D \sqrt{\tau}$ , а отсекаемый на оси ординат отрезок —  $k_D$ . Из этих двух величин можно определить  $D$  и  $r_0$ .

Если  $n(r, 0) \neq 0$  при  $r \leq r_0$ , то в случае граничных условий Смолуховского часть радикалов  $\Delta N_0$ , находящаяся внутри сферы радиуса  $r_0$ , должна погибнуть скачком в момент «включения» реакции. Тогда в уравнение (17) вместо  $N_0$  необходимо подставить  $N'_0 = N_0 - \Delta N_0$ .

В случае радиационных граничных условий  $k = \infty$  при  $r \leq r_0$ ; при  $r_0 \leq r \leq r_0 + \Delta r_0$  частицы реагируют друг с другом по закону первого порядка с константой скорости  $k_i$ , а при  $r > r_0 + \Delta r_0$ ,  $k = 0$ . Граничные условия Смолуховского являются частным случаем радиационных граничных условий при  $k = \infty$ .

Приближенное аналитическое выражение для скорости бимолекулярной реакции при радиационных граничных условиях и случайном пространственном распределении радикалов ( $n(r, 0) = 0$  при  $r \leq r_0$ ) имеет вид [20]

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{k_i k_D \left( 1 + \sqrt{\frac{\tau}{t}} \right)}{k_i + k_D \left( 1 + \sqrt{\frac{\tau}{t}} \right)} N^2 = k_{\Phi}(t) N^2, \quad (19)$$

где  $k_i = 4\pi r_0^2 \Delta r_0 k_i$ . Это выражение хорошо согласуется с предельными случаями ( $k_i/k_D \gg 1$ ;  $k_i/k_D \ll 1$ ;  $\frac{\tau}{t} \approx 0$ ;  $\frac{\tau}{t} \rightarrow \infty$ ) и не сильно отличается от точного решения для значений  $k_i/k_D \approx 1$ .

Как видно из выражения (19), эффективная константа скорости с увеличением времени падает и затем принимает постоянное значение, равное  $k_i k_D / (k_i + k_D)$ . Таким образом, модель диффузионно-контролируемой реакции позволяет объяснить ускоренный начальный участок на кривых гибели радикалов.

Для больших времен наблюдения ( $\sqrt{t} \ll 1$ ) уравнение (19) переходит в обычный кинетический закон второго порядка с константой скорости  $k_D = 4\pi r_0 D$  (при  $k_i \gg k_D$ ). Этот результат не зависит от выбора начальных

и граничных условий, которые определяют лишь начальный участок кривой гибели.

Отклонения кинетических кривых от закона второго порядка должны наблюдаться для времен  $t \approx t_0$ , необходимых для того, чтобы частицы вследствие диффузии сместились на расстояние, примерно равное радиусу клетки  $r_0$ .

Пока единственная попытка использовать модель диффузионно-контролируемой реакции (модель Уейта) для анализа данных по кинетике гибели свободных радикалов в полимерах предпринята в работе [6]. Из имеющихся в литературе данных было отобрано около двух десятков кинетических кривых, имевших ускоренный начальный участок. Эти кривые анализировали с помощью уравнения (18). В результате были получены большие величины радиуса клетки (от нескольких десятков до сотни ангстрем).

Величина  $r_0$  в модели Уейта имеет физический смысл расстояния, на котором начинается прямое взаимодействие между реагирующими частицами. Для реакции гибели свободных радикалов это расстояние не превышает 5 Å. Гораздо большие значения величины  $r_0$  (десятки ангстрем) явно указывают на нарушение предположений, положенных в основу используемой модели. Это может быть обусловлено следующими причинами: 1) нельзя описывать движение частиц во всем интервале их смещений как непрерывную диффузию с одним коэффициентом диффузии; 2) отличием пространственного распределения частиц от случайного; 3) невыполнимостью граничных условий Смолуховского при описании процесса гибели радикалов в клетке.

Реакция гибели представляет собой сложный брутто-процесс, состоящий из отдельных элементарных стадий перемещения свободной валентности. Для описания этого процесса необходимо знать: 1) химию реакций перемещения свободной валентности, 2) кинетические закономерности элементарной стадии переноса неспаренного электрона и 3) как от описания элементарной стадии перейти к описанию собственно реакции гибели. При этом на разных стадиях могут проявляться специфические кинетические особенности твердофазных процессов, обусловленные как неупорядоченной структурой полимеров, так и неравномерностью генерирования свободных радикалов по образцу (локальные концентрации).

Контроль всех вышеперечисленных факторов представляет собой достаточно сложную экспериментальную задачу. В результате в большинстве случаев оказывается невозможным однозначно установить причины, вызывающие наблюдаемые кинетические закономерности процесса.

Одним из путей решения этой задачи является изучение кинетики более простых реакций — отдельных стадий перемещения свободной валентности.

### Элементарные процессы перемещения свободной валентности в твердых полимерах

Перемещение свободной валентности в полимерах может происходить по механизму химической миграции, т. е. переноса неспаренного электрона с одной частицы на другую \*. Представления о химической миграции впервые использовали для объяснения гибели радикалов в облученном ПЭ [21]. Гибель перекисных радикалов в некоторых полимерах при температурах значительно ниже температуры стеклования, когда тепловая подвижность макрорадикалов ограничена, также объясняют последова-

\* Перенос свободной валентности с одной частицы на другую обязательно требует стадии их сближения, т. е. наличия молекулярной подвижности. Поэтому в случае химической миграции речь идет о перемещении на сравнительно большие расстояния ( $\gg 10$  Å).

тельным протеканием реакций  $\text{ROO}' \rightarrow \text{R}'$  и  $\text{R}' + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}'$  [22, 23], приводящим к химической миграции свободной валентности.

Методом ЭПР получены многочисленные данные по превращению радикалов одних типов в другие, как правило, химически менее активные. Подобного рода процессы почти всегда сопровождают первичный акт инициирования свободных радикалов.

Хотя качественных наблюдений процессов химического переноса свободной валентности довольно много, кинетическому исследованию этих реакций в твердых полимерах посвящено очень мало работ [24–27]. Однако и в этих работах характер полученных кинетических кривых подробно не обсуждался.

Другой механизм перемещения свободной валентности может быть обусловлен тепловой подвижностью частиц. Уникальные возможности исследования характера тепловых движений в полимерах с амплитудой в несколько ангстрем открываются в связи с изучением радикальных пар (РП), т. е. радикалов, разделенных расстоянием в 4–10 Å. Они образуются при облучении многих полимеров [28, 29].

Энергия активации собственно акта гибели свободных радикалов (углеводородных и перекисных) обычно мала \* и составляет 0–2 ккал/моль. Поэтому скорость этой реакции в твердых телах определяется подвижностью радикалов.

Важное преимущество РП, как объекта кинетических исследований, состоит в том, что из вида спектра ЭПР можно определить взаимное расположение радикалов в паре. Эти сведения очень полезны при интерпретации кинетических данных.

Цель второй части сообщения — на примерах процессов переноса свободной валентности на небольшие расстояния (несколько ангстрем), гибели радикальных пар и передачи атома водорода в реакциях радикального замещения выявить кинетические закономерности элементарных стадий перемещения неспаренного электрона, обсудить вызывающие их физические причины и способы формально-кинетического описания.

**Тепловая подвижность макрорадикалов.** При облучении органических соединений образуются РП разных типов, с различными межцентровыми расстояниями  $R$ . В работах [28, 29] измерены кривые падения интенсивности запрещенного перехода  $\Delta M_z = 2$  в изотактическом ПП и ПЭ разных марок. Гибель РП происходит в широком температурном диапазоне (100–270°К) и имеет «ступенчатый» характер.

На рис. 1 представлены кинетические кривые уменьшения интенсивности запрещенного перехода в γ-облученных: полизобутилене (ПИБ), атактическом полипропилене (АПП), полидейтероэтилене (ПДЭ) и двух образцах изотактического полибутиена-1 — аморфно-кристаллическом (ПБ) и аморфном \*\* (ПБА).

Во всех исследованных образцах, как аморфных (ПИБ, АПП, ПБА), так и аморфно-кристаллических (ПДЭ, ПБ) гибель РП происходит в широком температурном интервале и имеет «ступенчатый» характер. В аморфно-кристаллических полимерах часть РП устойчива до более высоких температур. Это указывает на различия в характере молекулярной подвижности, связанные с наличием кристаллической фазы в полимере.

В области запрещенного перехода РП с разными межцентровыми расстояниями имеют одинаковые по форме спектры ЭПР, а их вклад в интенсивность сигнала зависит как от концентрации  $c$ , так и от величины  $R$  и

\* Исключение составляют третичные перекисные радикалы [30], константа скорости гибели которых аномально мала, а энергия активации этого процесса меняется от 6 до 10 ккал/моль.

\*\* Облучение проводили при 77°К в инертной атмосфере. Доза облучения ПДЭ — 30 Мрад, остальных полимеров — 8 Мрад. АПП представлял собой фракцию блок-полимера, растворимую в кипящем серном эфире. ПБА получали быстрым охлаждением расплава полимера.

пропорционален  $c/R^6$ . Это затрудняет количественный анализ кинетики гибели РП из измерений интенсивности запрещенного перехода.

При использовании монокристаллов или ориентированных образцов РП удается наблюдать и в области перехода  $\Delta M_s=1$ . В этом случае из вида спектра ЭПР можно определить величины межцентровых расстояний для пар разного типа и независимо следить за кинетикой их превращений.

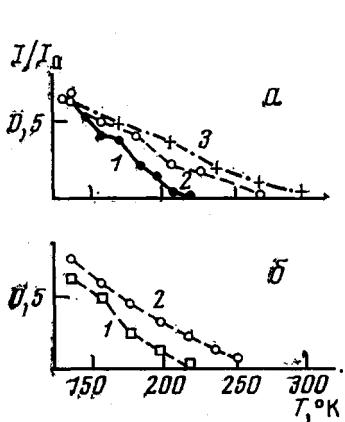


Рис. 1

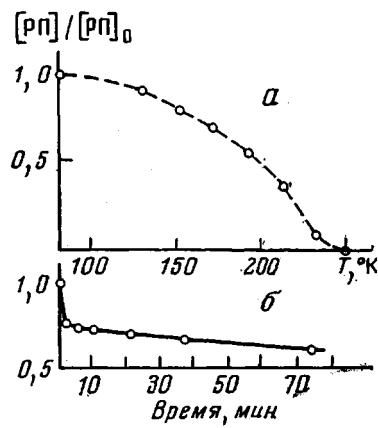


Рис. 2

Рис. 1. Падение интенсивности  $I$  запрещенного перехода  $\Delta M_s=2$  при нагревании  $\gamma$ -облученных при  $77^\circ\text{K}$  полимеров (время выдерживания при каждой температуре 5 мин.):

*a*: 1 — ПИБ, 2 — АПП, 3 — ПДЭ; *b*: 1 — ПВА, 2 — ПВ

Рис. 2. Кинетические кривые гибели РП ( $R=5,3 \text{ \AA}$ ) в  $\gamma$ -облученном при  $77^\circ\text{K}$  ориентированном ПЭ:

*a* — при «ступенчатом» разогреве образца (время выдерживания при каждой температуре 5 мин.); *b* — при  $180^\circ\text{K}$

В работе [31] получены качественные результаты по устойчивости РП разных типов в  $\gamma$ -облученном монокристалле  $\text{C}_{10}\text{D}_{22}$  (см. ниже)

Внутрипарное расстояние, $\text{\AA}$	4,7	4,9	5,4	6,1	7,1	8,3
$c, \% \text{ от общего числа радикалов}$	0,1	0,1	0,2	0,4	0,4	0,3
Температура гибели, $^\circ\text{C}$	-145	-145	-130	-90	-30 *	-30 *

Устойчивость РП разных типов заметно различается, и она тем выше, чем больше величина внутрипарного расстояния.

В работах [32, 33] было показано, что пары с одинаковым  $R$ , образующиеся при фотолизе ДАК и радиолизе ди-*n*-толилкарбоната, кинетически эквивалентны и гибнут по закону первого порядка.

При УФ-облучении монокристалла тетрафенилгидразина (ТФГ) возникает четыре типа магнитно неэквивалентных РП с одинаковым межцентровым расстоянием [17]. Эти пары и кинетически неэквивалентны, т. е. характеризуются различными константами скорости гибели. Кинетика отжига РП, образующихся при распаде молекул ТФГ в толуольной матрице [17, 18], носит «ступенчатый» характер, что также указывает на их кинетическую неэквивалентность.

При облучении ориентированного ПЭ в области разрешенного перехода был зафиксирован спектр ЭПР РП с  $R=5,3 \text{ \AA}$  [34]. Кинетические кривые гибели этих пар (рис. 2) имеют ярко выраженный «ступенчатый» характер. Следовательно, и в этом случае РП с одинаковым  $R$  кинетически неэквивалентны.

\* Плавление

Таким образом, устойчивость РП может зависеть как от величины внутрипарного расстояния, так и от структуры их ближайшего окружения. Влияние последнего фактора приводит к различиям в характере подвижности даже для РП с одинаковым  $R$  и их кинетической неэквивалентности. В поликристаллических и аморфных образцах пары с одинаковым  $R$  имеют одинаковые спектры ЭПР, и, если они кинетически неэквивалентны, падение суммарной концентрации носит сложный характер.

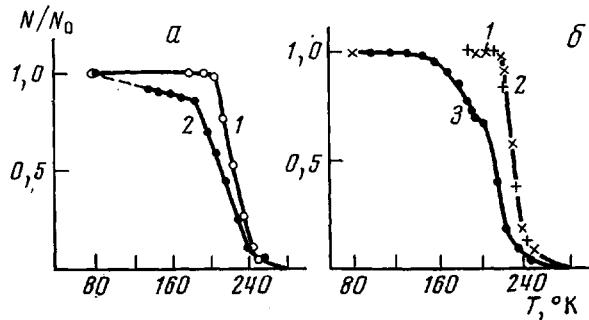


Рис. 3. Кривые гибели радикалов в ПИБ (a) и СКЭП (b):

a: 1 — механическое диспергирование при 77° К, радикалы R—CH—R и ROO<sup>·</sup>,  $N_0=1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; 2 — γ-облучение при 77° К, радикалы R—CH—R, доза 8 Мрад; б: механическое диспергирование при 77° К, алкильные (1) и перекисные радикалы (2),  $N_0=1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; 3 — γ-облучение при 77° К, алкильные радикалы, доза 15 Мрад [36] (время выдерживания при каждой температуре во всех опытах 5 мин.)

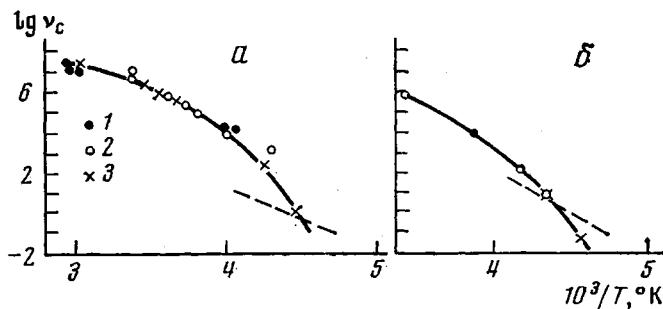


Рис. 4. Зависимость частоты сегментального движения в ПИБ (a) и СКЭП (b) от обратной температуры, измеренной методами ЯМР (1), ДЭП (2), МП (3)

Для РП в ТФГ было показано, что имеется четыре типа кинетически различных пар. В других случаях этого сделать не удается. Тогда вид функции распределения пар по константам скорости гибели можно определить из анализа кинетики падения их суммарной концентрации методами, описанными выше.

В аморфных линейных полимерах основная часть радикалов исчезает в области ниже температуры стеклования  $T_c$ . При этой температуре размораживается сегментальная подвижность полимерных цепей и макрорадикалы получают возможность перемещаться на большие расстояния. Если при этом скорость реакции гибели не зависит от структуры радикалов (алкильный, аллильный, перекисный), то можно считать, что химические механизмы миграции свободной валентности [26] не играют важной роли. В этом случае лимитирующей стадией процесса является тепловая подвижность макрорадикалов.

В качестве примеров процессов подобного типа рассмотрим гибель радикалов в ПИБ и сополимере этилена и пропилена в соотношении 1 : 1

(СКЭП).  $T_c$  этих аморфных полимеров составляют 210 и 213° К соответственно [35].

На рис. 3 приведены кривые гибели радикалов в облученных [36] и подвергнутых механическому разрушению [37] образцах этих полимеров. Основная часть радикалов исчезает в области температуры стеклования. В ПИБ и СКЭП скорости гибели алкильных и перекисных радикалов примерно одинаковы, т. е. процесс обусловлен тепловой подвижностью макрорадикалов.

Разный вид кривых гибели в области  $T < T_c$  в облученных и механически разрушенных образцах полимеров связан с характером пространственного распределения активных частиц. В облученных образцах имеются радикальные пары и близко расположенные макрорадикалы, и пространственное распределение частиц отличается от случайного [38]. В этом случае гибель радикалов начинается задолго до  $T_c$  и характеризуется «ступенчатой» кинетикой. В образцах, подвергнутых механическому разрушению, распределение радикалов ближе к случайному [39], концентрация радикалов невелика ( $1 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ ), среднее расстояние между активными центрами составляет несколько десятков ангстрем и их гибель начинается лишь в области  $T_c$ , когда размеживается сегментальная подвижность полимерных цепей.

При температурах выше  $T_c$  кинетика гибели радикалов, за исключением ускоренного начального участка, удовлетворительно следует закону реакции второго порядка. Константы скорости этого процесса  $k_d$  при 210–250° К равны  $3,2 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{18 \text{ ккал/моль}}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{сек}$  для ПИБ и

$$5 \exp\left(-\frac{22 \text{ ккал/моль}}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{сек} \text{ для СКЭП} [37].$$

$$k_d = 4\pi r_0 D = V^* v_d, \quad (20)$$

где  $V^*$  — величина активационного объема для процесса диффузии, а  $v_d$  — частота диффузионных скачков.

Принимая  $V^* = 10^{-21} \text{ см}^3$ , из уравнения (20) можно определить  $v_d$  для диффузии макрорадикалов в ПИБ и СКЭП. На рис. 4 представлены зависимости логарифма частоты  $v_c$  процесса сегментального движения в ПИБ ([1], стр. 51) и СКЭП ([2], стр. 30) от обратной температуры. Пунктиром на рис. 4 приведены величины  $\lg v_d$ , определенные по формуле (20) из констант скорости гибели радикалов в этих полимерах. Видно, что частоты  $v_c$  и  $v_d$  близки по абсолютной величине, что подтверждает сегментальный характер тепловой подвижности макрорадикалов в этих условиях.

Таким образом, кинетика гибели радикалов в аморфных полимерах, обусловленная их тепловой подвижностью, в общих чертах носит следующий характер: при температурах значительно ниже  $T_c$  появляется ограниченная подвижность цепей, приводящая к уменьшению концентрации макрорадикалов, расположенных на расстояниях в несколько ангстрем. Кинетика этого процесса носит «ступенчатый» характер. При температурах выше  $T_c$  кинетические закономерности гибели радикалов определяются сегментальной подвижностью в полимере.

Приведенные экспериментальные данные указывают на сложный характер подвижности в полимерных системах. Для описания этого процесса необходим учет различных, в том числе и «малых» форм движения полимерной цепи [6]. Такое движение во всем интервале смещений макрорадикала (от нескольких до десятков и сотен ангстрем) нельзя описать в рамках модели поступательной диффузии частиц с одним коэффициентом диффузии. Этот вывод согласуется с результатами изучения молекулярной подвижности в полимерах, выполненного другими методами [1, 2].

Необходимость учета разных форм движения при описании тепловой подвижности макромолекул является одной из возможных причин непри-

менимости модели Уейта к анализу кинетики гибели радикалов в твердых полимерах.

**Реакции свободно-радикального замещения в твердых полимерах.** В полимерах винильного ряда химическая миграция свободной валентности часто протекает по механизму передачи атома водорода. Концентрация подвижных атомов Н составляет  $(0,6-8) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  (ПС — ПЭ), т. е. среднее расстояние между макрорадикалом и атомом водорода связи С—Н равно нескольким ангстремам, что близко к расстоянию между активными центрами в РП. Поэтому можно ожидать, что для протекания обоих процессов требуется размораживание молекулярной подвижности сходного типа.

В работе [24] была исследована реакция замещения  $R-\dot{C}H_2 + R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 - R \rightarrow R-CH_2-\dot{C}H-CH_2-R + R-CH_3$ , которая протекает в ПЭ при низких температурах и не сопровождается гибелью радикалов ( $[R] = 1 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ ).

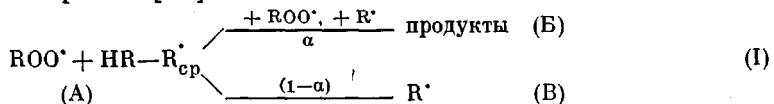
На рис. 5 кривые падения концентрации радикалов  $R-\dot{C}H_2$  представлены в координатах уравнения первого порядка  $\ln(N_0/N) - t$ . Скорость реакции по ходу процесса уменьшается по сравнению с законом первого порядка, т. е. реакция протекает не в кинетической области.

Для реакции замещения в ПЭ в изученном интервале температур не наблюдается резкой кинетической остановки, как в случае «ступенчатой» кинетики. Это может быть связано с тем, что реакцию изучали при сравнительно высоких температурах, когда глубина превращения составляла не менее 80%. В этих условиях тепловое движение в системе, по-видимому, вызывает «перемешивание» функции распределения, так что нельзя пользоваться полихроматической моделью процесса, что значительно затрудняет его кинетический анализ.

Во многих полимерах при выдерживании перекисных радикалов в инертной атмосфере происходит образование углеводородных радикалов [22, 23, 25, 40]. В работе [25] были получены кинетические кривые изменения концентраций радикалов в реакции  $\text{ROO}'-\text{R}'$  в ПММА. Авторы анализировали только часть кинетической кривой, отбрасывая ускоренный начальный участок.

В работе [41] изучена кинетика превращения перекисных радикалов в углеводородные в ПС. При нагревании образцов до температур выше 200° К концентрация перекисных радикалов уменьшается и нарастает концентрация радикалов  $R^{\cdot}$ . Процесс сопровождается частичной гибелью радикалов.

Схема химических превращений перекисных радикалов в ПС и ПММА была предложена в работе [25]



Перекисный радикал отрывает атом водорода от полимерной молекулы (реакция А). При этом образуется макрорадикал  $R_p$  со свободной валентностью в середине цепи. Он является неустойчивым промежуточным продуктом превращения и, по-видимому, распадается. В ПММА распад заканчивается образованием устойчивого макрорадикала  $R-\dot{C}H_2-\dot{C}(CH_3)_2-(COOCH_3)_2$  (стабилизация) и выделением нескольких молекул мономера. В ПС обнаружено образование низкомолекулярных соединений (этилбензола, кумола, толуола). По-видимому, в этом случае при распаде радика-

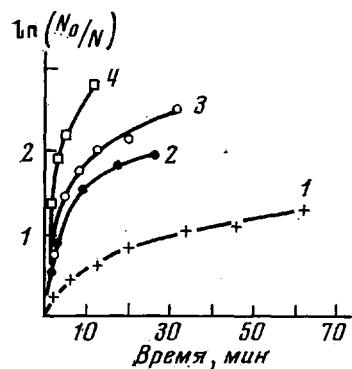


Рис. 5. Кинетические кривые гибели радикалов  $R-CH_2$  в ПЭ в реакции  $R-CH_2 + R-CH_2 \rightarrow R-CH - R + R-CH_3$  при  $128^{\circ}$  (1),  $143^{\circ}$  (2),  $148^{\circ}$  (3) и  $157^{\circ}$  К (4)

лов  $R_{cp}^{\cdot}$  могут отщепляться низкомолекулярные радикалы, способные дифундировать сквозь полимер и взаимодействовать с соседними радикалами (гибель) или полимерными молекулами (стабилизация).

В результате реакции А с вероятностью  $\alpha$  происходит гибель радикалов по реакции Б и с вероятностью  $(1-\alpha)$  появление стабильных радикалов  $R^{\cdot}$  по реакции В.

Величина  $\alpha$  практически не зависит от температуры и сохраняется постоянной по ходу реакции. Она равна 0,27, и для ПС ( $[ROO]_0=6 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ ) и для ПММА ( $[ROO]_0=5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ ). Кроме того,  $\alpha$  слабо зависит от кон-

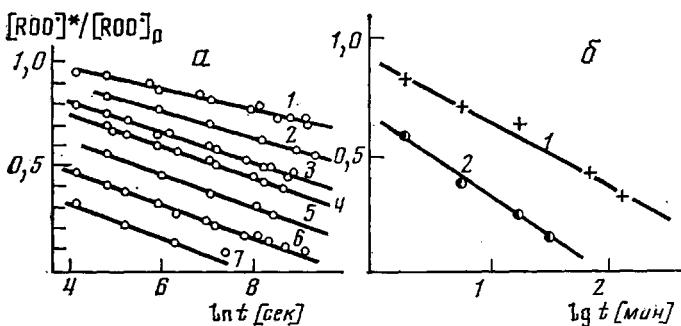


Рис. 6. Кинетические кривые падения концентрации перекисных радикалов в ПС (а) и ПММА (б):  
 а: 1 — 210, 2 — 230, 3 — 240, 4 — 252, 5 — 261, 6 — 274, 7 — 293° К;  
 б: 1 — 273, 2 — 293° К

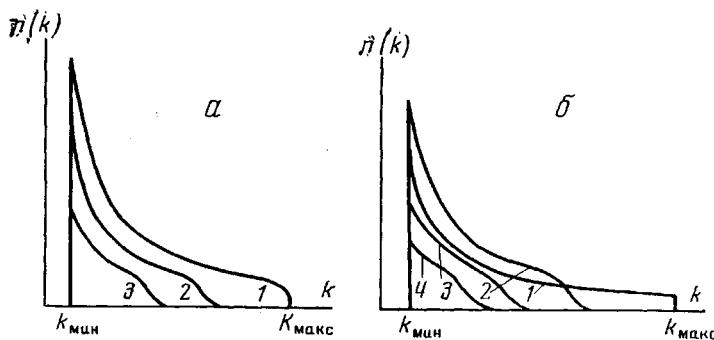


Рис. 7. Изменение вида функции распределения перекисных радикалов по константам скорости в реакции  $ROO^{\cdot} + HR$  в ПС и ПММА в инертной атмосфере (а) и атмосфере кислорода (б). Кривые 1—4 относятся к последующим моментам времени протекания реакции

центрации радикалов, изменяясь от 0,27 до 0,16 при изменении начальной концентрации радикалов в ПС от  $6 \cdot 10^{18}$  до  $6 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ .

Лимитирующей стадией, определяющей кинетические закономерности процесса перехода  $ROO^{\cdot} - R^{\cdot}$ , является отрыв перекисным радикалом атома водорода (реакция А).

Уменьшение концентрации радикалов  $ROO^{\cdot}$  в ПС и ПММА частично обусловлено гибелю перекисных радикалов в результате их реакции с продуктами распада радикалов  $R_{cp}^{\cdot}$  (реакция Б). Используя схему (I), можно получить «исправленную» кинетическую кривую  $[ROO^{\cdot}]^*$  ( $[ROO^{\cdot}]^* = [ROO^{\cdot}]_0$ ), описывающую только превращение перекисных радикалов по реакции А.

Кинетика падения концентрации перекисных радикалов в ПС и ПММА имеет «ступенчатый» характер, а кривые удовлетворительно спрямляются

в координатах  $[\text{ROO}']' / [\text{ROO}']_0 - \ln t$  (рис. 6). Отсюда следует, что функция распределения радикалов по константам скорости имеет гиперболический вид

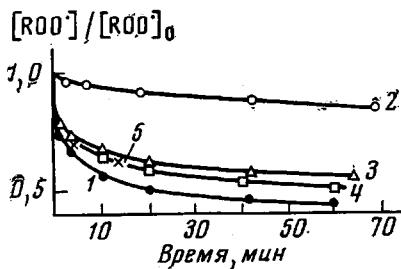
$$n(k, 0) = \left[ \ln \left( \frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right) \right]^{-1} [\text{ROO}']_0 \frac{1}{k}$$

Для ПС  $k_{\max} = 3,5 \cdot 10^8 \exp \left( -\frac{10,3 \text{ ккал/моль}}{RT} \right) \text{ сек}^{-1}$ , а  $k_{\min} = 1,3 \cdot 10^{12} \times \exp \left( -\frac{21 \text{ ккал/моль}}{RT} \right) \text{ сек}^{-1}$ . Для ПММА  $k_{\max} = 1 \cdot 10^{-1}$  и  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ , а  $k_{\min} = 1 \cdot 10^{-4}$  и  $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$  при  $293$  и  $273^\circ \text{K}$  соответственно.

Таким образом, перекисные радикалы одинаковой химической структуры в ПС и ПММА резко отличаются по своим кинетическим свойствам в

Рис. 8. Влияние «механического» перемешивания на кинетические свойства перекисных радикалов в реакции  $\text{ROO}' + \text{HR}$  в ПС:

1 — падение концентрации перекисных радикалов при  $240^\circ \text{K}$  в исходном образце; 2—5 — изменение концентрации радикалов  $\text{ROO}'$  при  $240^\circ \text{K}$  в образцах после выдерживания в течение 60 мин. при  $240^\circ \text{K}$  и последующего механического диспергирования при  $77^\circ \text{K}$ ; время диспергирования 0 (2), 1 (3), 3 (4) и 10 мин. (5)



реакции отрыва атома водорода. При этом различия в величинах констант скоростей составляют несколько порядков.

На рис. 7, а схематически показано, как меняется вид функции распределения  $n(k, t)$  по мере протекания реакции  $\text{ROO}' - \text{R}'$  в ПС и ПММА. По ходу процесса фронт функции распределения перемещается в сторону меньших значений констант. Одновременно уменьшается ее амплитуда в области значений  $k$ , в которой перекисные радикалы непосредственно не затрагиваются реакцией А (для них  $kt \ll 1$ ; здесь  $t$  — время наблюдения реакции). Гибель радикалов в этой области происходит по реакции Б в результате встречи с радикальными продуктами превращения кинетически более активных перекисных радикалов (для которых  $kt \approx 1$ ).

Для выяснения природы столь широкого распределения был проделан такой опыт. Реакцию  $\text{ROO}' - \text{R}'$  в ПС проводили при  $240^\circ \text{K}$ . После 60 мин. прогрева скорость процесса резко уменьшалась по сравнению с начальной (рис. 8). После этого образец охлаждали до  $77^\circ \text{K}$  и подвергали кратковременному механическому диспергированию. Известно [39, 42], что механическое измельчение даже при столь низкой температуре сопровождается интенсивным «перемешиванием» материала в результате пластических деформаций, развивающихся в полимере под действием механических напряжений.

При повышении температуры вновь до  $240^\circ \text{K}$  скорость реакции возросла (рис. 8), т. е. часть радикалов перешла в кинетически более активную форму. Таким образом, механическое диспергирование может служить одним из методов перемешивания функции распределения ( $F(k, t) \neq 0$  в уравнениях (5) и (9)), и его можно назвать «механическим перемешиванием».

В работе [43] авторы изучали фотоинициированное окисление антрацена и нафтацена в твердом ПС. По истечении определенного времени скорость реакции при  $300^\circ \text{K}$  заметно уменьшалась. После отжига образца в темноте при  $363^\circ \text{K}$  восстанавливается практически та же скорость процесса, что и в начале.

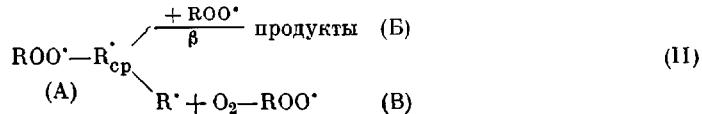
Полученные результаты можно объяснить, если принять, что лимитирующей стадией процесса в обоих случаях является подвижность реагирующих частиц, которая неодинакова для разных частиц и определяется их взаиморасположением и характером ближайшего окружения. Различия в частотах соударений, необходимых для протекания химической реакции для разных пар реагирующих частиц, приводят к различиям в их кинетических свойствах. «Благоприятно» взаиморасположенные частицы реагируют в первую очередь. Молекулярная подвижность в системе заторможена и не может обеспечить условий, необходимых для того, чтобы другие частицы также смогли вступить в реакцию (отсутствует тепловое «перемешивание» функции распределения). В итоге наблюдается кинетическая остановка процесса.

Пластические деформации, сопровождающие механическое измельчение, или нагревание образца, вызывают изменения в ближайшем окружении радикалов. В результате часть «малоактивных» радикалов переходит в кинетически более активную форму, и при повышении температуры реакция вновь продолжается с высокой скоростью.

Существование широкого распределения макрорадикалов по их кинетическим свойствам согласуется с особенностями релаксационного спектра полимеров. Для реакций гибели РП и отрыва атома Н от соседней макромолекулы необходимо размораживание подвижности с амплитудой в несколько ангстрем. Релаксационные переходы, связанные с появлением подвижности небольших групп атомов в полимерах, также характеризуются широким спектром частот движений. Он обусловлен неупорядоченной структурой полимерного материала (различиями в характере ближайшего окружения разных частиц [1]).

**Гибель перекисных радикалов в твердом ПС.** В этом разделе с позиций развитых представлений о распределении перекисных радикалов по константам скорости в реакции отрыва атома Н от полимерной молекулы проанализирована кинетика их гибели в ПС в атмосфере кислорода [41].

Схему протекания процесса в этом случае можно представить в виде



В присутствии кислорода углеводородные радикалы R', возникающие по реакции ROO'-R', быстро окисляются, переходя в перекисную форму (реакция В). Вновь образующиеся радикалы ROO' характеризуются функцией распределения  $n(k, 0)$ , т. е. вероятность того, что появившийся перекисный радикал будет иметь константу скорости  $k$ , пропорциональную  $n(k, 0)$ .

Таким образом, в результате химической миграции свободной валентности (ROO'  $\rightarrow$  ROO') происходит изменение кинетических свойств радикалов ( $F(k, t) \neq 0$  в уравнениях (5) и (9)). Этот процесс можно назвать «химическим перемешиванием» функции распределения.

Полное число актов химического превращения перекисных радикалов по реакции А в единицу времени равно  $\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} kn(k, t) dk$ . Обозначим через  $\beta$  вероятность гибели радикалов в результате переноса свободной валентности по реакции А. Тогда скорость гибели радикалов в системе будет равна

$$-\frac{d[\text{ROO}']}{dt} = 2\beta \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} kn(k, t) dk \quad (21)$$

Кинетическое уравнение изменения концентрации отдельной фракции перекисных радикалов  $n(k, t) dk$  включает три члена: переход перекисных

радикалов в  $R_{cp}^+$  (реакция А), их гибель по реакции Б и окисление вновь образующихся радикалов  $R^+$  (реакция В)

$$-\frac{\partial n(k, t)}{\partial t} = kn(k, t) + \beta \frac{\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} kn(k, t) dk}{\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} n(k, t) dk} n(k, t) - (1-\beta) \frac{\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} kn(k, t) dk}{\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} n(k, 0) dk} n(k, 0) \quad (22)$$

или, используя формулу (21),

$$-\frac{\partial n(k, t)}{\partial t} = kn(k, t) - \frac{1}{2} n(k, t) \frac{d}{dt} \left( \ln \frac{[ROO']}{[ROO']_0} \right) + \frac{(1-\beta)}{2\beta} n(k, 0) \frac{d}{dt} \left( \frac{[ROO']}{[ROO']_0} \right) \quad (22a)$$

В общем случае  $\beta=\beta(t)$ . Интегрируя выражение (22а), получим

$$n(k, t) = n(k, 0) \sqrt{\frac{[ROO']}{[ROO']_0}} e^{-kt} \left\{ 1 - \int_0^t \frac{(1-\beta)}{2\beta} e^{k\tau} \frac{d}{d\tau} \left( \sqrt{\frac{[ROO']}{[ROO']_0}} \right) d\tau \right\} \quad (23)$$

Суммируя выражение (23) по  $k$ , окончательно имеем

$$\sqrt{\frac{[ROO']}{[ROO']_0}} = \frac{1}{[ROO']_0} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} n(k, 0) e^{-kt} dk - \frac{1}{[ROO']_0} \times \times \int_0^t \frac{(1-\beta)}{2\beta} \left( \frac{d}{d\tau} \sqrt{\frac{[ROO']}{[ROO']_0}} \right) \left[ \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} n(k, 0) e^{-k(t-\tau)} dk \right] d\tau \quad (24)$$

Это интегральное уравнение в неявном виде выражает зависимость концентрации перекисных радикалов  $[ROO']$  от времени через функцию распределения  $n(k, 0)$  и параметр  $\beta$ . Разрешить уравнение (24) относительно  $[ROO']$  нельзя, поэтому для проверки его выполнимости поступали следующим образом. На рис. 9 сплошные кривые представляют собой

экспериментально определенные зависимости  $\sqrt{\frac{[ROO']}{[ROO']_0}}$  от времени.

Точки получены вычислением правой части уравнения (24) при подстановке в него экспериментальной функции  $[ROO']$ . Параметры функции распределения  $n(k, 0)$  были взяты из опытов по переходу  $ROO^+ - R^+$  в инертной атмосфере, а величина  $\beta=0,27$ . Видно, что функция  $[ROO']$  действительно удовлетворяет уравнению (24), т. е. является его решением. Это подтверждает применимость кинетической схемы, использованной для описания процесса.

Подробнее остановимся на характере изменения функции распределения (уравнение (23)) в процессе гибели перекисных радикалов в ПС.

По мере протекания реакции фронт функции распределения перемещается в область меньших значений констант (рис. 7, б). Изменение амплитуды функции распределения в области значений  $k$ , радикалы в ко-

торой непосредственно не затрагиваются реакцией А (для них  $kt \ll 1$ ), происходит за счет двух процессов: 1) гибели радикалов этих фракций по реакции Б с радикальными продуктами превращения кинетически более активных перекисных радикалов (уменьшение амплитуды) и 2) попадания в эту область перекисных радикалов, вновь образующихся по реакции В (увеличение амплитуды).

Соотношение между этими двумя процессами определяется значением параметра  $\beta$ . Для ПС ( $\beta=0,27$ ) амплитуда функции распределения в области малых  $k$  вначале нарастает, проходит через максимум и затем убывает.

При  $\beta=0$  химическая миграция свободной валентности не сопровождается гибелю радикалов, «активные» радикалы превращаются в «малоактив-

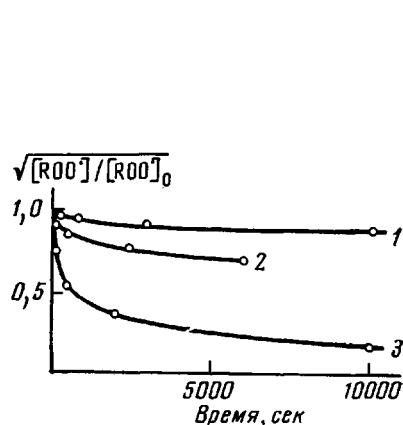


Рис. 9

Рис. 9. Кинетические кривые гибели перекисных радикалов в ПС в атмосфере кислорода при 210 (1), 240 (2) и 274° К (3)

Рис. 10. Кинетические кривые падения концентрации перекисных радикалов в ходе реакции  $ROO^\cdot - R^\cdot$  в ПС при 274° К в инертной атмосфере

Образцы предварительно «отожжены» в атмосфере кислорода;  
 $[ROO^\cdot]_0 = 1$  (1), 0,75 (2), 0,5 (3) и 0,25 (4)

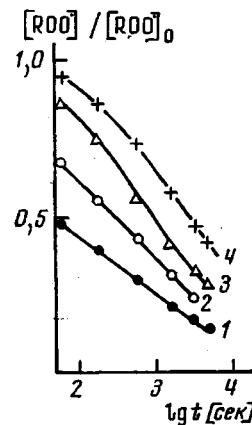


Рис. 10

ные», функция распределения «выгорает» со стороны больших значений констант, и за счет этого увеличивается ее амплитуда в области малых  $k$ .

В случае реакции гибели перекисных радикалов в ПС и ПММА в атмосфере кислорода можно экспериментально следить за тем, как меняется вид функции распределения по ходу процесса. Для этого нужно остановить реакцию (охладить образец), откачать кислород и снять кинетическую кривую падения концентрации радикалов в реакции  $ROO^\cdot - R^\cdot$ . Из вида этой кривой можно определить функцию распределения.

На рис. 10 приведены полученные таким способом данные для образцов ПС, в которых в атмосфере кислорода погибло 0, 25, 50 и 75% радикалов. По ходу процесса распределение «выгорает» со стороны больших значений констант, а изменение вида функции распределения  $n(k, t)$  количественно согласуется с изменениями, предсказываемыми формулой (23) [41].

В этом сообщении на нескольких примерах показано, что специфические кинетические закономерности свободно-радикальных реакций в твердых полимерах наблюдаются и при изучении элементарных процессов переноса свободной валентности на расстояния в несколько ангстрем. Причина подобного явления заключается в том, что лимитирующей стадией, определяющей кинетические закономерности реакций в твердых полиме-

рах, часто является сближение реагирующих частиц, определяемое их молекулярной подвижностью. Вследствие неупорядоченной структуры размеживение подвижности макрорадикалов обусловлено локальными свойствами матрицы и обычно происходит в широком температурном интервале. Это приводит к сложному характеру кинетических кривых. Изменяя характер ближайшего окружения реагирующих частиц, например, нагревая образец (тепловое «перемешивание») или подвергая его пластическому деформированию, можно менять и их кинетические свойства.

В основе кинетических моделей, используемых для описания процессов в твердой фазе, лежат представления о характере молекулярной подвижности реагирующих частиц. В первой части сообщения были рассмотрены две такие модели. В одной из них (модель диффузионно-контролируемой реакции) предполагается, что движение частиц можно описать уравнением диффузии. В другой (модель полихроматической кинетики) считается, что движение частиц представляет собой смещения со сравнительно большими амплитудами (несколько ангстрем) относительно равновесного положения. Подвижность в полимерных системах в реальных условиях носит более сложный характер и не может быть описана во всем интервале смещений частиц в рамках представлений этих моделей. Можно надеяться, что дальнейшие исследования кинетики элементарных химических процессов позволят глубже понять механизмы молекулярной подвижности в полимерных системах.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 I 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
- Релаксационные явления в полимерах, «Химия», под ред. Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева, 1972.
- А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 1020, 1964.
- А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 6, 48, 1965.
- P. J. Buttagin, Pure Appl. Chem., 30, 57, 1972.
- П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., A16, 63, 1974.
- T. R. Waite. Phys. Rev., 107, 463, 1957.
- T. R. Waite, Phys. Rev., 107, 471, 1957.
- V. Vand, Proc. Phys. Soc. A, 55, 222, 1943.
- М. Д. Галанин, Ж. эксперим. и теор. физ., 28, 485, 1955.
- В. В. Антонов-Романовский, Труды ФИАН, 2, 157, 1942.
- В. Н. Пармон, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Физика твердого тела, 16, 2572, 1974.
- Р. Ф. Хайрутдинов, Химия высоких энергий, 10, № 5, 1976.
- О. Е. Якимченко, И. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Б. Парицкий, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 354.
- J. M. Honig. J. Chem. Phys., 22, 1689, 1954.
- W. Primak, Phys. Rev., 100, 1677, 1955.
- О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 13, 660, 1972.
- О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 13, 850, 1972.
- А. И. Михайлов, С. А. Кузина, А. Ф. Луковников, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 204, 383, 1972.
- T. R. Waite, J. Chem. Phys., 28, 103, 1958.
- M. Dole, C. D. Keeling, D. G. Rose, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4304, 1954.
- B. R. Loy, J. Phys. Chem., 65, 58, 1961.
- C. E. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, Ф. Сеч, П. Смейтек, Физика твердого тела, 5, 675, 1963.
- В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., A9, 2549, 1967.
- П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанев, А. М. Дубинская, М. У. Кислюк, Высокомолек. соед., A10, 2265, 1968.
- П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
- Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., B17, 358, 1975.
- M. Iwasaki, T. Ishikawa, T. Ohmori, J. Chem. Phys., 50, 1984, 1969.
- T. Fujimura, N. Hayakawa, N. Tamura, Preprints of Short Communications, Chemical Transformations of Polymer, IUPAC, International Conference, v. III, P-57, Bratislava, 1971.

30. J. R. Thomas, K. U. Ingold, *Advances Chem.*, **75**, 258, 1968.
  31. T. Gillbro, A. Lund, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1469, 1974.
  32. Ya. S. Lebedev, *Radiat Eff.*, **1**, 213, 1969.
  33. R. Lembke, L. Kevan, *Internat. J. Radiat. Phys. Chem.*, **7**, 547, 1975.
  34. T. Fujimura, N. Tamura, *J. Polymer. Sci., B10*, 469, 1972.
  35. R. F. Boyer, *Rubber Chem. and Technol.*, **34**, 1303, 1963.
  36. B. T. Козлов, Высокомолек. соед., **A9**, 515, 1967.
  37. B. A. Радциг, Диссертация, 1969.
  38. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 85.
  39. В. А. Радциг, А. М. Дубинская, Сб. Механоэмиссия и механохимия твердых тел, Фрунзе, 1974, стр. 218.
  40. H. Fischer, K. H. Hellwege, P. Neudorfl, *J. Polymer. Sci., A1*, 2109, 1963.
  41. B. A. Радциг, М. М. Райнов, Высокомолек. соед., **A18**, 2022, 1976.
  42. P. V. Buttagin, V. A. Radzig, *Plaste und Kautschuk*, **19**, 81, 1972.
  43. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1914.
-