

УДК 541.64 : 532.72

**РОЛЬ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ
ПРИ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ
ИЗ ДИНИТРИЛА АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ**

A. П. Грива, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов

Методом ЭПР в ПЭ в интервале температур 62–92° измерены вероятности выхода радикалов в объем e для ДАК, константа скорости поступательной микродиффузии k_D и частота вращения v_{br} нитроксильного радикала. Для количественного описания клеточного эффекта в полимере предложена модель ячеистой клетки с пространственно неоднородным потенциалом поля межмолекулярных сил, позволяющая связать значения e с k_D , v_{br} и константой скорости рекомбинации цианизопропильных радикалов. Определена степень кристалличности ПЭ при различных температурах. С увеличением температуры проведения эксперимента наблюдается увеличение доли объема ПЭ, доступного для низкомолекулярных веществ.

В жидкой фазе клеточный эффект при распаде инициаторов удовлетворительно описывается конкуренцией между рекомбинацией радикалов и их поступательной диффузией из клетки [1, 2]. В полимере клеточный эффект выражен еще более ярко. Так, при термическом распаде ДАК в растворах величина e равна 0,3–0,6 [3], а в полимерах – 0,01–0,05 [4, 5]. Сравнение величин e и k_D , характерных для растворов и полимеров, показывает, однако, что при переходе от жидкости к полимерной матрице e уменьшается на 1–1,5 порядка, в то время как k_D уменьшается на 2–3 порядка (в жидкости $k_D = 10^{10}$, в полимерах – 10^6 – 10^8 л/моль·сек).

В работе [6] рассмотрена математическая модель диффузионно-контролируемой реакции, учитывающая роль не только поступательной, но и вращательной микродиффузии реагирующих частиц. Вопрос о роли вращения частиц в клеточном эффекте пока не исследован. Поэтому мы поставили целью в одних и тех же условиях измерить e при распаде ДАК в полимере, поступательную и вращательную микродиффузии в полимере нитроксильного радикала ($>\text{NO}$) и сопоставить полученные данные. В качестве полимера был взят полиэтилен высокого давления. Величину e для ДАК измеряли в полимерах неоднократно [4, 5], но только в работе [7] одновременно с e была измерена подвижность нитроксильного радикала.

Характеристики ПЭ, способ очистки использовавшихся в работе материалов и методика приготовления образцов описаны в [8].

Определение степени кристалличности χ ПЭ при различных температурах. Величина χ ПЭ, определенная при комнатной температуре по методу [9], составляла $81 \pm 3\%$. При повышении температуры до 90–100° возможно плавление локальных дефектных областей [10] полимера либо частичное плавление кристаллитов, входящих в состав кристаллической фазы ПЭ. Для определения χ ПЭ при температуре проведения кинетических опытов (62–92°) образцы с введенным в них NO различной концентрации подвергали термической обработке в условиях кинетических опытов. После обработки при соответствующей температуре образцы мгновенно замораживали до температуры жидкого азота, и при -195° снимали концентрационную зависимость (рис. 1, прямые 1, 2) ширины линии центральной компоненты спектра NO . Далее χ

определяли по методу [9]. Оказалось, что с повышением температуры объем полимера, доступный для низкомолекулярных веществ, действительно увеличивается.

Определение константы вращательной диффузии $>\text{NO}$ радикала v_{bp} . Вращательная подвижность радикала характеризуется τ_k — временем корреляции. Частоту вращения $v_{\text{bp}} = 1/\tau_k$ определяли из спектров ЭПР радикала $>\text{NO}$ в отсутствие обменного взаимодействия. Расчеты τ_k проводили по формуле [11]

$$\tau_k = 6,5 \cdot 10^{-10} \Delta H(0) \left\{ \left[\frac{I(0)}{I(-1)} \right]^{1/2} - \left[\frac{I(0)}{I(+1)} \right]^{1/2} \right\}, \quad (1)$$

где $\Delta H(0)$ — расстояние между экстремумами первой производной центральной компоненты спектра, $I(0, \pm 1)$ — интенсивности компонент спектра, лежащих в слабом (+1), среднем (0) и сильном (-1) полях. τ_k , рассчитанные из другой комбинации параметров I с использованием $H(0)$ и $H(+1)$, близки к значениям τ_k , полученным по уравнению (1). Это свидетельствует об изотропном вращении NO в наших условиях.

Определение бимолекулярной константы скорости встречи радикалов $>\text{NO}(k_D)$. В изученном диапазоне τ_k в ширину линии $>\text{NO}$, по-видимому, существенный вклад вносит диполь-дипольное уширение линии. Поэтому вычисление k_D по методу Вейссмана [12] некорректно. В связи с этим k_D мы вычисляли по методу, описанному в [13], используя выражение

$$k_D = \frac{3\gamma_e[(\delta H_0)^2 - (\delta H)^2]^{1/2}}{2^{1/2}[>\text{NO}]}, \quad (2)$$

где $\gamma_e = 2,83 \cdot 10^6$ (сек⁻²)⁻¹ — гиromагнитное отношение для электрона, δH_0 и δH — расстояние (в эрстедах) между линиями спектра в отсутствие и при наличии обменного взаимодействия соответственно. $[>\text{NO}]$ рассчитывали на количество аморфной фазы ПЭ при соответствующей температуре (рис. 1, прямые 3—5).

Измерение константы скорости инициирования k_i и e для ДАК. Скорость инициирования $w_i = k_i$ [ДАК] измеряли по скорости расходования $>\text{NO}$, который служил одновременно зондом для определения v_{bp} ; таким образом, $k_i = w_i$ [ДАК]. Величину e находили по формуле: $e = k_i/2 k_{\text{расп}}$, где $k_{\text{расп}}$ — константа скорости распада ДАК. Используя данные работ [3, 14], расчет $k_{\text{расп}}$ производили по обобщенной формуле: $k_{\text{расп}} = 14,78 - 30,45/2,3 RT$. Экспериментальные данные по определению χ , τ_k , v_{bp} , k_D , k_i и e представлены в таблице.

Как видно из таблицы, e при распаде ДАК в ПЭ очень мало и лежит в диапазоне 0,05—0,07. Это хорошо согласуется с литературными данными по распаду ДАК в полимерах. Аррениусовская зависимость для k_i показана на рис. 2. Как видно, прямолинейная зависимость не выполняется, и

Значения v_{bp} , k_D , k_i , e и χ для ПЭ

$T, ^\circ\text{C}$	$\chi, \%$	$v_{\text{bp}} \cdot 10^{-8}, \text{сек}^{-1}$	$k_D \cdot 10^{-7}, \text{л/моль}\cdot\text{сек}$	$k_i \cdot 10^{-6}, \text{сек}^{-1}$	$e \cdot 10^2$	$\tau_k \cdot 10^3, \text{сек.}$
62,0	70 ± 3	8,7	3,5	0,08	0,5	1,15
70,0	—	12,0	4,3	0,30	0,6	0,80
72,0	66 ± 3	—	—	—	—	—
80,0	—	17,8	5,6	1,70	1,1	0,56
82,0	64 ± 3	—	—	—	—	—
87,5	—	28,2	7,6	7,20	1,9	0,35
90,0	—	31,6	8,2	9,30	2,0	0,32
91,5	—	36,2	8,7	18,70	3,1	0,28
92,0	56 ± 3	—	—	—	—	—
92,5	—	39,8	9,3	46,60	6,9	0,25
102,0	50 ± 3	71,0	—	—	—	0,14

это связано с резким увеличением e в температурном интервале 80—90°. В этом же интервале температур наблюдается отклонение от аррениусовской зависимости и для v_{bp} (рис. 2). Согласно диффузионной модели клеточного эффекта [1, 2, 15], вероятность выхода радикалов в объем из «клетки» определяется константой скорости рекомбинации или диспропорци-

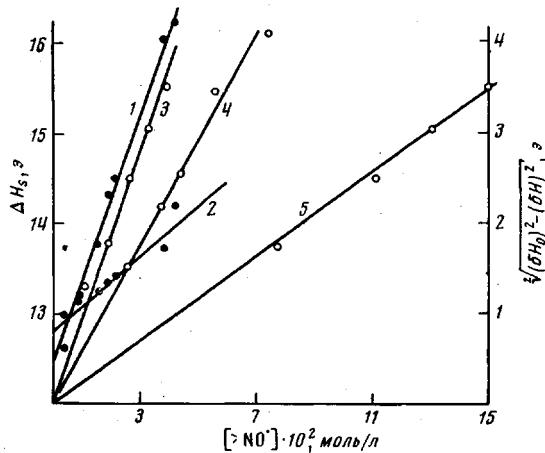


Рис. 1. Типичные зависимости ширины линии ΔH_s , центральной компоненты $>\text{NO}$ (1, 2) и $\sqrt{(\delta H_0)^2 - (\delta H)^2}$ (3, 5) от концентрации $>\text{NO}$:

1 — $>\text{NO}$ введен в ПЭ при 23°; 2 — то же, образец ПЭ прогрет в 60 тор аргона в течение 30 мин. при 62° (в обоих случаях $[>\text{NO}]$ рассчитана на весь объем образца); 3—5 — обменное сужение расстояния между линиями спектра при 102, 92 и 62° соответственно ($[>\text{NO}]$ рассчитана на объем ПЭ, доступный для $>\text{NO}$ при соответствующей температуре)

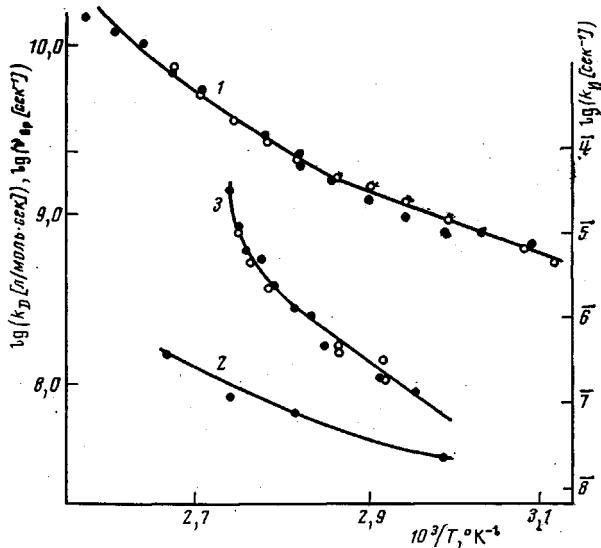
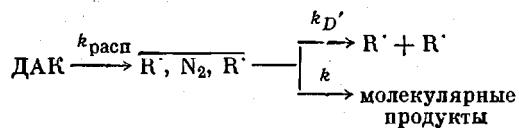


Рис. 2. Температурный ход $\lg v_{\text{bp}}$ (1), $\lg k_H$ (2) и $\lg k_D$ (3)

нирования радикалов в «клетке» k и константой скорости поступательной микродиффузии из «клетки» k_D'



Согласно такой модели $e = k_D' / (k_D' + k)$ или

$$k_D' / e = k_D' + k \quad (3)$$

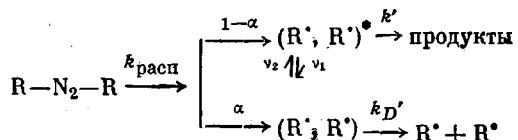
и k_D'/e должно повышаться с ростом k_D' . Для цианизопропильных радикалов R^\cdot в ПЭ k_D' неизвестна, но можно полагать, что она прямо пропорцио-

нальна k_D для $\text{NO} : k_D' = ak_D$. Тогда формула (3) приобретает вид

$$k_D/e = k/a + k_D \quad (4)$$

На рис. 3 (кривая 1) показана зависимость k_D/e от k_D ; видно, что соотношение (4) не выполняется: с увеличением k_D вместо роста наблюдается уменьшение k_D/e . Таким образом, эта модель не объясняет полученных экспериментальных данных и не годится для описания клеточного эффекта в полимерной матрице для изученного диапазона молекулярной подвижности.

Существенную роль в клеточном эффекте играет поворот частиц, находящихся в одной «клетке». Два радикала прореагируют только в том случае, когда они соответствующим образом ориентированы относительно друг друга. Математическая модель реакций, контролируемых скоростью вращения частиц в «клетке», дана в работе [6]. В этой работе частицы рассматриваются как две сферы, реагирующие друг с другом своей поверхности, т. е. благоприятно химического акта. В «клетке» параллельно идут следующие процессы: рекомбинация (если радикалы ориентированы благоприятно), поворот и поступательное перемещение частиц. В приложении к распаду ДАК такая схема имеет следующий вид:



В этой схеме $(R^{\cdot}, R^{\cdot})^{\bullet}$ — пара радикалов в «клетке», ориентированных необходимым для реакции образом, (R^{\cdot}, R^{\cdot}) — пара радикалов, ориентированных так, что при столкновении они не реагируют, α — вероятность образования пары (R^{\cdot}, R^{\cdot}) , v_1 и v_2 — частоты перехода пары радикалов из одного состояния в другое. Поскольку $e \ll 1$, т. е. рекомбинация радикалов в «клетке» идет очень быстро, то их поступательной микродиффузии в объем из состояния $(R^{\cdot}, R^{\cdot})^{\bullet}$ можно пренебречь.

Используя стационарное приближение и учитывая, что $e \ll 1$ и, следовательно, $\alpha \ll 1$, получаем формулу

$$k_D'/e \approx k'v_2/v_1 + k'k_D'/v_1 \quad (5)$$

Так как обычно константа скорости реакции относится к произвольно ориентированным частицам, то $k = Pk'$ (P — стерический фактор). С другой стороны, $P = v_2/v_1$, если между частицами нет специфических ориентирующих взаимодействий. Следовательно, $k = k'v_2/v_1$. Полагая, как и раньше, k_D' для R^{\cdot} пропорциональной k_D для NO ($k_D' = ak_D$) и v_1 для R^{\cdot} прямо пропорциональной $v_{\text{бр}}$ для NO ($v_1 = bv_{\text{бр}}$), получаем

$$k_D/e \approx k/a + kk_D/Pbv_{\text{бр}} \quad (6)$$

Как видно из рис. 3 (кривая 2), экспериментальные результаты с этой формулой не согласуются.

В чем причина такого расхождения между теорией и опытом? Модель, предложенная в [6], рассматривает частицы как сферы, которые вращаются с постоянной скоростью, влияние среды сводится только к торможению скорости вращения, т. е. стеки клетки рассматриваются как некая изотропная среда, влияющая на k_D и v_{Br} . В действительности это не так. В нашем случае R^{\cdot} имеет несферическую форму (рис. 4). Стени «клетки» — метиленовые группы ПЭ — создают некую ячеистую пространст-

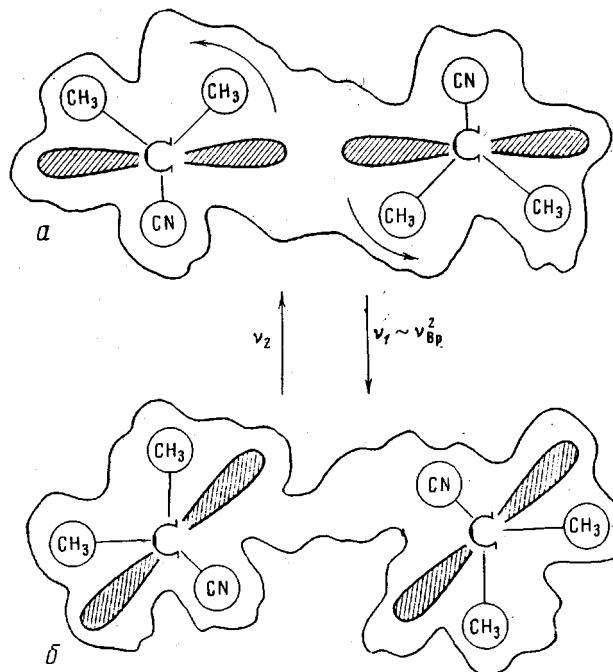


Рис. 4. Схематическое изображение пары цианизопропильных радикалов в жесткой клетке с пространственно-неоднородным потенциалом поля межмолекулярных сил:

a — ориентация благоприятна для рекомбинации; *b* — ориентация после взаимного поворота, когда рекомбинация невозможна

венно-неоднородную поверхность. Стени «клетки» пульсируют вследствие теплового движения сегментов макромолекул и медленно (по сравнению с частотами вращательного движения частиц) меняют свою форму. В такой «клетке», модель которой уже рассматривалась в работе [16], асимметричная по форме частица, естественно, не сможет вращаться с постоянной скоростью. Для частиц такой формы в «клетке» существует ряд энергетически выгодных положений, и вращение частицы есть результат последовательных «перескоков» с поворотом на угол φ из одного положения в другое. С другой стороны, известно, что алкильные радикалы рекомбинируют в жидкости со скоростью диффузии и, следовательно, стерический фактор достаточно высок [3], т. е. для рекомбинации не требуется их очень точной ориентации. При столкновении радикалов p -орбитали неспаренных электронов будут перекрываться при изменении прицельного угла в довольно широких пределах. Поэтому если радикалы ориентированы благоприятно для реакции (рис. 4, *a*), то поворот только одного радикала на угол φ оказывается недостаточным для того, чтобы два радикала, скавшись, не реагировали: необходим одновременный взаимный поворот двух радикалов в разные стороны за время $t \leq 1/k'$ (рис. 4, *b*). Поэтому,

одновременный поворот двух радикалов, предотвращающий их реакцию в «клетке», будет происходить с частотой $v_1 \sim v^2$, где v — частота поворота радикала на угол ϕ . Переходя к частоте вращения $>NO$, можно записать:

$v_1 = cv_{bp}^2$. Рассматривая приведенную схему в стационарном режиме и полагая $v_1 = cv_{bp}^2$, $k_D' = ak_D$ и $\alpha = 0$ (упрощение, допустимое при $e \ll 1$), получаем формулу

$$k_D/e \approx k/a + kk_D/Pcv_{bp}^2 \quad (7)$$

Как видно из рис. 5, полученная зависимость согласуется с экспериментальными данными. Из этого рисунка получаем $k/a = 1,2 \cdot 10^9$ сек $^{-1}$ и $k/Pc = 1,6 \cdot 10^{20}$ сек 2 , откуда $a/Pc = 1,3 \cdot 10^{11}$, и если положить $a = 1,0$, $P = 1,0$, то $c = 10^{-11}$ сек. и $v_1 = 10^{-11} v_{bp}^2$. При $v_{bp} = 10^9$ сек $^{-1}$, $v_1 = 10^7$ сек $^{-1}$.

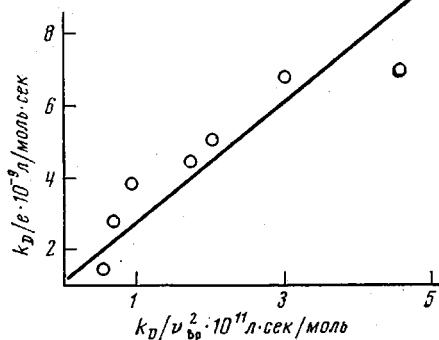


Рис. 5. Зависимость k_D/e от k_D/v_{bp}^2

ные результаты по распаду ДАК в ПЭ (в изученном диапазоне молекулярной подвижности $8,0 \cdot 10^8$ сек $^{-1} < v_{bp} < 4,0 \cdot 10^9$ сек $^{-1}$) удается удовлетворительно объяснить только в рамках ячеистой модели клетки и при учете как поступательной, так и вращательной микродиффузии частиц. Уместно отметить, что ячеистая структура клетки полимера влияет и на константу скорости медленной бимолекулярной реакции, когда константы скорости поступательной и вращательной микродиффузии низкомолекулярных веществ много больше (8–10 порядков), чем константа скорости реакции [17]. С увеличением молекулярной подвижности частиц среды, по-видимому, все лучше и лучше будет работать классическая модель клеточного эффекта.

Отделение института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Х. С. Багдасарян, Ж. физ. химии, 41, 1679, 1967.
- O. Dobis, J. M. Pearson, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 90, 278, 1968.
- Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
- Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A11, 946, 1969.
- О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпников, Высокомолек. соед., A13, 22, 1971.
- K. Solc, W. H. Stockmayer, Internat. J. Chem. Kinet., 5, 733, 1973.
- А. Ф. Гук, К. И. Замараев, З. Г. Козлова, Я. С. Лебедев, А. Т. Никитаев, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 13, 116, 1972.
- А. П. Грива, И. Р. Ахунов, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, Серия химич., 1975, 1190.
- А. Р. Griva, E. T. Denisov, J. Polymer Sci., 14, 1051, 1976.
- А. М. Шапиро, В. Б. Стрюков, Б. А. Розенберг, Г. Л. Григорян, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., B17, 265, 1975.
- А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973, стр. 349.
- R. L. Ward, S. J. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2086, 1957.
- Дж. Верти, Дж. Болтон, Теория и практические приложения метода ЭПР, «Мир», 1975, стр. 215.
- А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 17, 910, 1971.
- R. M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2042, 1955; 78, 5486, 1956.
- Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии, 49, 2473, 1975.
- А. П. Грива, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 219, 640, 1974.