

УДК 541(64+127):536.11:539.199

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ,
ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ДЕЙСТВИИ АТОМОВ ВОДОРОДА
НА МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Дубинская А. М., Юсубов И. Н.

Методом ЭПР изучена кинетика низкотемпературных реакций, протекающих при действии атомарного водорода на полиметилакрилат (ПМА), ПММА, полидиметилсилоксан (ПДМС), ПП и ПВА. Измерены константы скорости реакций $H + RH \rightarrow H_2 + R$ (1) и $H + R \rightarrow$ молекулярные продукты (2) в диапазоне температур 77–220° К. Обнаруженные кинетические особенности реакции 1 объясняются туннельным эффектом.

Как было показано на примере поливинилбутилена [1], при действии атомов водорода на насыщенные полимеры ниже температуры стеклования протекают в основном следующие реакции:



В настоящей работе установлено, что эта простая схема реакций хорошо описывает взаимодействие атомов водорода при достаточно низких температурах с рядом макромолекул: ПП, полиметилакрилатом (ПМА), ПММА. В работе приводятся результаты измерений констант скорости реакций (1) и (2) в диапазоне температур 77–220° К и обсуждаются кинетические закономерности этих реакций.

Для устранения влияния диффузионных процессов на кинетику изучаемых реакций полимеры наносили тонким слоем на аэросил — 5–10 мкмоль элементарных звеньев на квадратный метр. Удельная поверхность приготовленных образцов практически совпадала с удельной поверхностью исходного аэросила и была равна 200 м²/г.

Таблица 1
Характеристика образцов

Полимер	Растворитель при нанесении на аэросил	Количество полимера на аэросиле, мкмоль/м ²
ПМА	Хлороформ	5,75
ПММА	Бензол	5,0
ПДМС	Толуол	13,4
ПП	Бензол	6,2
ПВА	CCl ₄	8,5

Полимеры — ПМА, ПММА, полидиметилсилоксан (ПДМС), ПВА промышленного производства. ПП получен полимеризацией мономера на катализаторе $TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ в ИХФ АН СССР. В исследованиях использована атактическая фракция полимера, выделенная кипящим эфиrom.

Нанесение полимеров на аэросил проводили из разбавленных растворов в соответствующих растворителях (табл. 1) либо адсорбционным, либо «принудительным» способом. При адсорбционном нанесении смесь 1%-ного раствора полимера с аэро-

силом (10 мл раствора на 0,2 г аэросила) встряхивали в течение 5—6 час., после чего твердую фракцию отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали чистым растворителем и высушивали при 50° С/0,1 тор. Количество полимера, адсорбированного на поверхности аэросила, определяли сжиганием навески образца (900—1000° С).

При «принудительном» нанесении растворяли заданное количество полимера (концентрация раствора составляла обычно 0,3%) и смешивали раствор с навеской аэросила. Количество полимера и аэросила выбирали таким образом, чтобы их соотношение соответствовало величинам, приведенным в табл. 1. Смесь встряхивали в

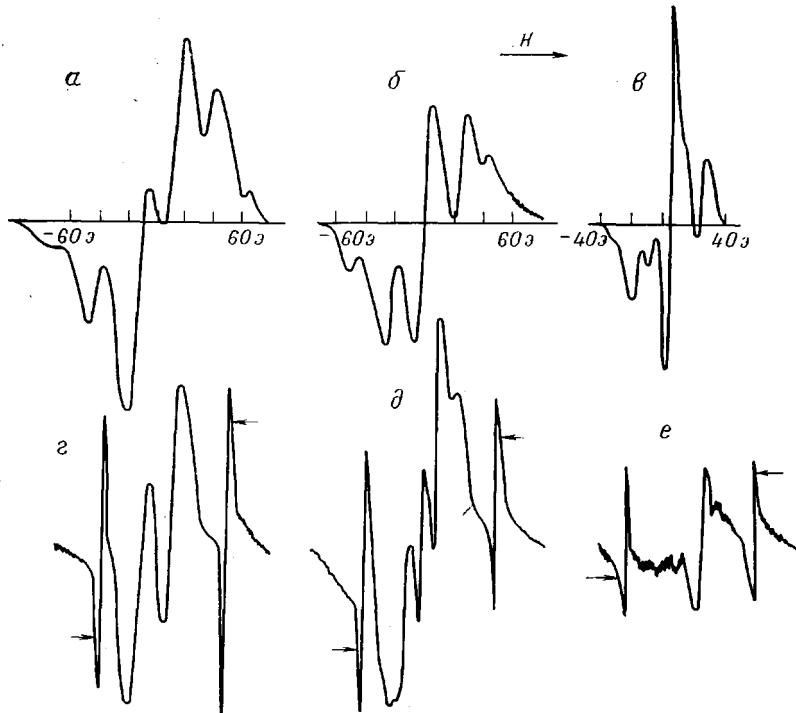


Рис. 1. Спектры ЭПР свободных радикалов в ПП (α), ПМА (β), ПДМС (γ) при 115° К, в ПММА при 77 (ε) и 163° К (δ) и D-ПММА при 300° К (ε). Стрелками указаны линии эталона — ионов Mn²⁺ в решетке ZnS ($\Delta H=88$ э)

течение 2 час. при комнатной температуре, после чего растворитель удаляли под вакуумом. Способ нанесения полимера не оказывал влияния на полученные результаты.

В работе сравнивали скорости реакций атомов водорода с ПММА и дейтерополиметилметакрилатом (D-ПММА). D-ПММА получали термической полимеризацией MMA-D₈. Содержание дейтерия в изотопозамещенном положении 98,9%.

Для дейтерозамещенного полимера ожидалась низкая скорость реакции, поэтому, чтобы повысить чувствительность методики, эта серия опытов была выполнена на образцах чистого полимера, приготовленных методом сублимационной сушки [2, 3]. 1%-ный раствор полимера в бензоле быстро замораживали, приливая его по каплям в жидкий азот. Удаление основной массы растворителя производили в вакууме при 10° С. После 4—5 час. отгонки растворителя при 10° С образцы вакуумировали (10^{-2} — 10^{-3} тор) в течение 2—3 суток при комнатной температуре, а затем при 60° С. Полученные таким способом образцы — аэрогели — имели тонковолокнистую рыхлую структуру. Недейтерированные образцы ПММА для этой серии опытов были приготовлены аналогичным образом. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, составляла для ПММА — 44, а для D-ПММА — 50 м²/г.

Схема установки для изучения реакций атомов водорода с полимерами и методика проведения опытов описаны ранее [1, 4, 5].

На рис. 1 представлены спектры ЭПР радикалов, возникающих при действии атомов водорода (или дейтерия) на полимеры: они соответствуют свободным радикалам, образующимся при отрыве от макромолекул наиболее подвижных атомов водорода. Спектр ЭПР в ПП (рис. 1, α) сле-

дует приписывать (на основании результатов работы [6]) радикалам $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

В ПМА возникают свободные радикалы, спектр которых состоит из пяти линий и имеет общую ширину 90 э (рис. 1, б). Такой сигнал наблюдался при воздействии разного рода на акриловые полимеры [4, 7–9]. Хотя природа сверхтонкой структуры (СТС) этого спектра не установле-

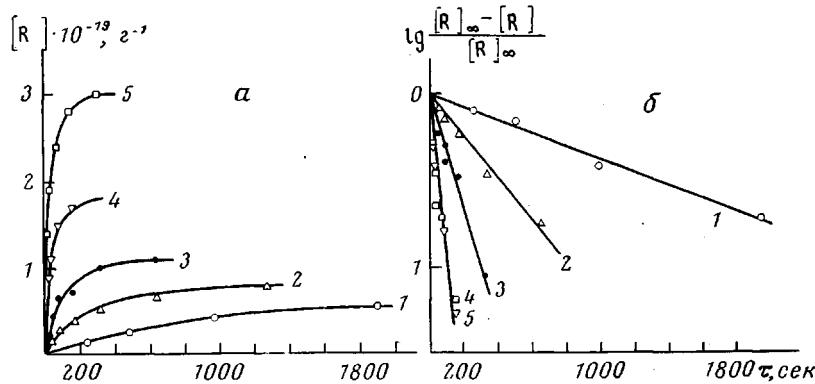


Рис. 2. Зависимость концентрации свободных радикалов в ПМА от времени при $T, ^\circ\text{K}$: 1 — 77, 2 — 96, 3 — 115, 4 — 173, 5 — 223. Концентрации атомов водорода $[\text{H}] \cdot 10^{-14} = 0,45$ (1), 1,2 (2), 1,8 (3), 2,0 (4) и $1,6 \text{ см}^{-3}$ (5)

на, большинство исследователей полагают [7, 8], что его следует отнести к радикалам $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{COOR})-\text{CH}_2-$.

Основной сигнал в ПДМС состоит из трех линий с расщеплением 22 э (рис. 1, в) и принадлежит радикалам $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-$. Аналогичный

триплет наблюдался при γ -облучении ПДМС [8].

Спектр в ПММА при 77°K (рис. 1, г) представляет собой дублет с расщеплением 21 э и обусловлен радикалами $-(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$, возникающими при отрыве атомов водорода от метиленовых групп макромолекул [9, 10]. При более высоких температурах (рис. 1, д) на фоне основного дублетного сигнала появляются дополнительные линии, принадлежащие радикалам иной структуры *.

Таким образом, действие атомарного водорода на макромолекулы разной структуры при $80-100^\circ\text{K}$ вызывает образование свободных радикалов. Структура спектров ЭПР и результаты опытов с атомами дейтерия показывают, что во всех полимерах при столь низкой температуре возможен разрыв сравнительно прочных C—H-связей, сопровождающийся протеканием реакции (1).

На рис. 2, а приведены кинетические кривые накопления свободных радикалов в ПМА, на рис. 2, б те же данные представлены в координатах $\lg \frac{[R']_\infty - [R']}{[R']_\infty} - \tau$, где $[R']_\infty$ — концентрация радикалов в стационар-

ных условиях, а τ — продолжительность действия атомов водорода. Как видно, экспериментальные кривые спрямляются в координатах рис. 2, б,

* Такое явление наблюдалось лишь при взаимодействии атомов водорода с полимером, адсорбированным на поверхности аэросила. При бомбардировке атомарным водородом чистого ПММА (в виде порошка или аэрогеля) спектр сохраняет дублетную структуру вплоть до сравнительно высоких температур ($\sim 270^\circ\text{K}$), при которых, как было показано [10], происходит распад срединных радикалов и превращение их в концевые. Следует отметить, что среди большого числа полимеров, изученных ранее [1, 5] и в этой работе, лишь в ПММА структура возникающих свободных радикалов зависела от способа приготовления образца. Можно полагать, что причина обнаруженного явления связана с изменением конформации цепей ПММА при адсорбции их на поверхности аэросила. Этот факт представляет самостоятельный интерес и требует дополнительных исследований.

что подтверждает приведенную выше схему реакций. Действительно, при протекании процессов (1) и (2) скорость накопления свободных радикалов

$$d[R^\cdot]/d\tau = k_1[H][RH] - k_2[H][R^\cdot] \quad (3)$$

и

$$[R^\cdot]_\infty = \frac{k_1[RH]}{k_2} \quad (4)$$

Учитывая выражение (4), уравнение (3) можно преобразовать следующим образом: $d[R^\cdot]/d\tau = k_2[H](R_\infty^\cdot - R^\cdot)$

Отсюда

$$\ln \frac{[R_\infty^\cdot] - [R^\cdot]}{[R_\infty^\cdot]} = -k_2[H]\tau \quad (5)$$

Кривые накопления свободных радикалов в других полимерах также удовлетворительно описываются уравнением (3). Из графиков типа приведенного на рис. 2, б рассчитывали значения k_2 , а затем по уравнению (4) — значения k_1 . Величины k_1 определяли всюду в расчете на одну реагирующую С—Н-связь, т. е. $[RH] = 6 \cdot 10^{23} \cdot n/M$, где M — молекулярная масса элементарного звена, n — число подвижных атомов водорода в звене (в ПМА и ПП $n=1$, в ПММА $n=2$). Необходимые для расчета констант концентрации свободных радикалов и атомарного водорода измеряли методом ЭПР. Во всех случаях измеренные величины $[H]$ — это концентрации атомов водорода в газовой фазе. В принципе в реакции могут вступать атомы из газовой фазы и атомы, адсорбированные на поверхности полимера. Для понимания механизма реакций и природы рассчитываемых констант необходимо иметь сведения о времени жизни атомов водорода в адсорбированном состоянии на поверхности реагирующего вещества $\tau_{адс}$. К сожалению, таких сведений в литературе нет из-за отсутствия методов измерения очень малых величин $\tau_{адс}$ на поверхности твердых органических соединений. По нашим оценкам верхняя граница значений $\tau_{адс}$ при 77°К составляет 10^{-9} сек., однако в действительности времена жизни атомов водорода, адсорбированных на поверхности изученных полимеров, по-видимому, меньше, и мы полагаем, что скорость реакций (1) и (2) определяется атомами из газовой фазы.

Реакция $H + HR \rightarrow H_2 + R^\cdot$. График Аррениуса для реакции $RH + H \rightarrow R + H_2$ во всех полимерах (рис. 3), как и в полизобутилене [1], представляет собой вогнутую кривую, т. е. эффективная энергия активации растет с повышением температуры. При 80–100°К скорость реакции почти не зависит от температуры. Так, E_{eff} в этом диапазоне температур составляет 0,7 ккал/моль для ПММА и 0,4 ккал/моль для ПМА и ПП.

Обращают на себя внимание высокие значения констант при низкой температуре. Хотя в литературе отсутствуют надежные сведения о прочности С—Н-связей в макромолекулах, однако можно полагать (по аналогии с низкомолекулярными соединениями), что для исследованных в работе полимеров величины прочности связей находятся в пределах 85–95 ккал/моль, а энергия активации реакций с атомами водорода — 6–9 ккал/моль. Если проэкстраполировать эти данные на низкую температуру, то оказывается, что экспериментальные значения констант (10^{-20} – 10^{-19} см³/сек при 80–100°К) превышают экстраполированные на 5–8 порядков величины.

Таким образом, реакция (1) для изученных в работе полимеров характеризуется теми же кинетическими особенностями, которые наблюдали ранее при действии атомов водорода на ПИБ [1] и некоторые низкомолекулярные соединения: малоновую кислоту и α -гексадекан [11]. Все эти реакции отличаются высокой скоростью при низких температурах, малыми значениями эффективной энергии активации при этих температурах и не подчиняются закону Аррениуса.

Как показали проведенные расчеты [5, 11], перечисленные особенности хорошо объясняются при учете подбарьерного прохождения атома водорода при низкой температуре. Известно [12–14], что туннельные реакции характеризуются чрезмерно высоким изотопным эффектом (при замене водорода в структуре реагирующей молекулы на дейтерий или тритий) и нелинейной зависимостью $\lg k_H/k_D$ от $1/T$.

В настоящей работе сопоставлены скорости реакций атомарного водорода с ПММА и D-ПММА в диапазоне 100–300°К. Эта серия опытов проведена на аэрогелях с удельной поверхностью $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$ (см. выше). Хотя

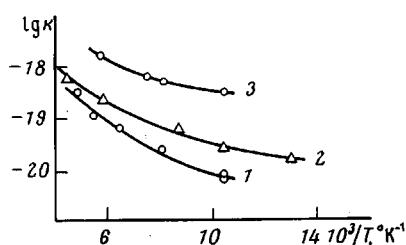


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции (2) от температуры: 1 — ПММА, 2 — ПМА, 3 — ПП

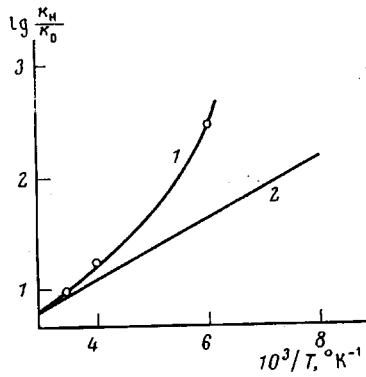


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость изотопного эффекта k_H/k_D от температуры для реакций атомов водорода с ПММА и D-ПММА: 1 — экспериментальные значения, 2 — рассчитанные (см. текст)

Рис. 5. Зависимость суммарной константы скорости реакций $R^\cdot + H$ (1–3) и $ROO^\cdot + H$ (4) от температуры: 1 — ПММА, 2 — ПМА, 3 — ПП, 4 — ПВА

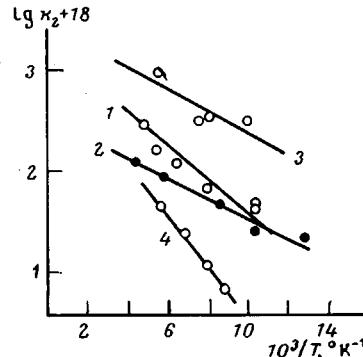


Рис. 5

кинетические закономерности взаимодействия атомов водорода с образцами полимеров в виде аэрогелей подробно не исследованы, по-видимому, в этом случае поверхность образцов не достаточна, чтобы реакция протекала в кинетической области, т. е. скорость процесса зависит от скорости диффузии атомов водорода. Однако величины удельной поверхности образцов ПММА и D-ПММА близки между собой, поэтому ошибки, связанные с возможной ролью диффузии, должны быть также одинаковы. Тогда

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{(d[R^\cdot]/dt)_0^{(\text{ПММА})} [H]^{(\text{D-ПММА})}}{(d[R^\cdot]/dt)_0^{(\text{D-ПММА})} [H]^{(\text{ПММА})}}$$

Верхние индексы относятся к величинам, измеренным в опытах с ПММА и D-ПММА соответственно.

При действии на D-ПММА атомарного водорода (даже при $[H] = 10^{15} \text{ см}^{-3}$) в диапазоне 100–170°К сигнал ЭПР вообще не удалось зарегистрировать, и для этих температур можно лишь оценить максимально возможную скорость реакции $(d[R^\cdot]/dt)_0^{(\text{D-ПММА})}$, исходя из чувствительности ЭПР-спектрометра, и нижнюю границу изотопного эффекта. Оказалось, что при 165°К величина $k_H/k_D \geq 260$.

Бомбардировка атомами водорода D-ПММА при более высоких температурах ($>200^{\circ}\text{K}$) вызывала появление свободных радикалов, которым соответствовали очень слабые сигналы ЭПР, имеющие неразрешенную структуру (рис. 1, e). Можно полагать, что образование этих радикалов связано с протеканием реакции отрыва атома дейтерия от макромолекулы D-ПММА. Однако время установления стационарной концентрации свободных радикалов при сравнительно высоких температурах очень мало как для ПММА, так и для D-ПММА, и измерить скорости реакций при этих

Таблица 2
Параметры уравнения Аррениуса для реакций
 $\text{R}^{\cdot} + \text{H}$

Полимер	Температурный диапазон, $^{\circ}\text{K}$	E , ккал/моль	$-\lg k_0$, см 3 /сек
ПММА	96–203	0,9±0,3	14,7±0,3
ПМА	77–223	0,5±0,2	15,5±0,3
ПП	96–173	0,5±0,3	14,4±0,5
ПВА *	113–173	1,2±0,2	14,8±0,1

* Значения относятся к реакции $\text{ROO}^{\cdot} + \text{H}$.

температурах не удалось. Поэтому для оценки величин изотопного эффекта при 250 и 300°K мы воспользовались значениями предельной концентрации радикалов $[R_{\infty}^{\cdot}]$. На основании уравнения (4), полагая, что значения k_2 примерно одинаковы для простого полимера и дейтерированного, можно записать $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx [R_{\infty}^{\cdot}]_{\text{D-ПММА}}/[R_{\infty}^{\cdot}]_{\text{ПММА}}$. Кривая 1 на рис. 4 построена по значениям изотопного эффекта, оцененным на основе экспериментальных данных. Для сравнения на том же графике приведена прямая 2, построенная по значениям обычного изотопного эффекта (без учета туннелирования), которые рассчитывали по уравнению: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx \exp(0,15h\nu_{\text{C-H}}/kT)$ [15] (здесь $\nu_{\text{C-H}}$ – частота валентных колебаний С–Н–связей, равная $\sim 9 \cdot 10^{13}$ сек $^{-1}$, h – постоянная Планка, k – константа Больцмана). Как видно из рис. 4, экспериментальные величины изотопного эффекта превышают рассчитанные во всем диапазоне температур. Расхождение между этими величинами растет с понижением температуры, так что зависимость $\lg k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ от $1/T$ отклоняется от линейной, характерной для реакций, подчиняющихся классическим закономерностям.

Таким образом, результаты опытов с ПММА и D-ПММА можно рассматривать как экспериментальное подтверждение туннельного механизма реакции (1) при низкой температуре.

Реакции $\text{H} + \text{R}^{\cdot}(\text{ROO}^{\cdot})$. Рассчитанные на основании уравнения (5) величины константы скорости реакции k_2 представлены на рис. 5 в координатах уравнения Аррениуса; параметры уравнения Аррениуса приведены в табл. 2. Следует отметить, что константа k_2 является суммарной константой, характеризующей два возможных химических направления процесса гибели радикалов: рекомбинацию и диспропорционирование. Для того чтобы узнать, какая из этих реакций преобладает в каждом конкретном случае, необходимы дополнительные исследования с привлечением других методов: анализ молекулярных продуктов реакций, исследование дейтеро-водородного обмена, контроль за изменением давления в системе и т. п.

Для ПВА были измерены прямым способом константы скорости взаимодействия атомов водорода с перекисными радикалами. При постановке опытов была использована следующая стандартная процедура. Сначала

действием атомов водорода на образцы при 120° К получали алкилзамещенные радикалы по реакции (1). Затем выключали разряд и окисляли алкилзамещенные радикалы при 180—190° К молекулярным кислородом

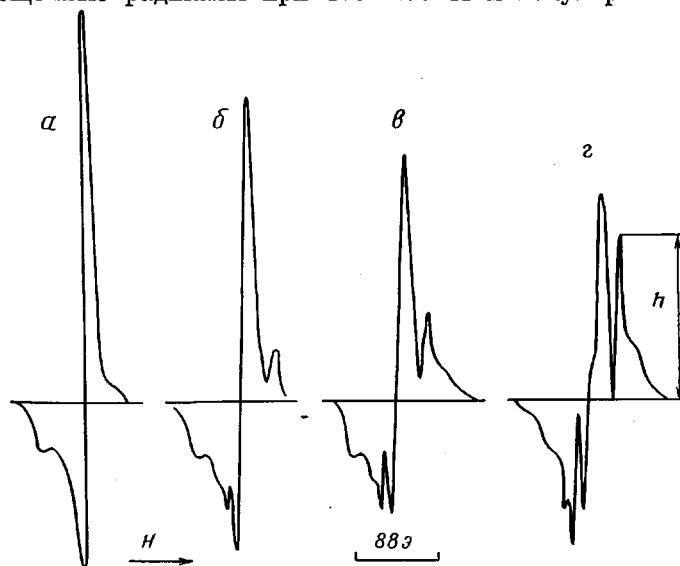


Рис. 6. Изменение спектров ЭПР при действии атомов водорода на образцы ПВА, содержащие перекисные радикалы, при 113° К. Продолжительность действия атомов H 0 (α), 0,5 (β), 2 (γ) и 16 мин. (δ)

($p \sim 350$ tor). Спектры ЭПР алкилзамещенных радикалов превращались в сигнал перекисных радикалов ($R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$). После тщательного эвакуирования газа (10^{-4} tor) образцы подвергали действию атомарного во-

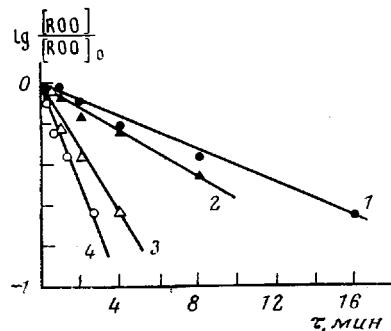


Рис. 7. Кинетические данные для реакции $ROO\cdot + H$ в ПВА: 1 — 113, 2 — 123, 3 — 144, 4 — 173° К. $[H] \cdot 10^{-14} = 3,2$ (1), 2,5 (2), 3,1 (3) и $2,4 \text{ см}^{-3}$ (4)

дорода по обычной методике. При этом наблюдали образование алкилзамещенных радикалов ($RH + H \rightarrow R\cdot + H_2$) и гибель перекисных (реакций $ROO\cdot + H$).

Спектры ЭПР на рис. 6 зарегистрированы в процессе обработки атомами водорода при 113° К образцов ПВА, содержащих перекисные радикалы, и соответствуют сумме радикалов $R\cdot + ROO\cdot$. Как видно из рисунка, соотношение $[R]$ и $[ROO]$ меняется при увеличении длительности обработки: концентрация $R\cdot$ растет, а $ROO\cdot$ — уменьшается. Для определения величины $[ROO\cdot]$ из спектров ЭПР рассчитывали суммарную концентрацию радикалов $[ROO\cdot] + [R\cdot]$; значения $[R\cdot]$ находили, исходя из амплитуды сигнала алкилзамещенных радикалов (h на рис. 6), и затем по разности определяли $[ROO\cdot]$.

Величины константы скорости k_2 при разных температурах для реакции $ROO\cdot + H$ рассчитывали из кинетических кривых, представленных на рис. 7.

Температурная зависимость константы скорости реакции радикалов ROO^{\cdot} ПВА с атомами водорода имеет в координатах $\lg k_2 - 1/T$ линейный характер (рис. 5, кривая 4). Параметры уравнения Аррениуса для этой реакции указаны в табл. 2. Из полученных результатов по взаимодействию атомов водорода со свободными радикалами (R^{\cdot} или ROO^{\cdot}) можно прийти к следующим заключениям: 1) зависимость констант скорости реакций от температуры при $77-200^{\circ}\text{K}$ в первом приближении подчиняется закону Аррениуса; 2) значения энергии активации находятся в пределах $0,5-1,2 \text{ ккал/моль}$; 3) значения предэкспоненциального множителя составляют $10^{-14}-10^{-15} \text{ см}^3/\text{сек}$, что ниже фактора соударений на 3-4 порядка величины.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсубов, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1484.
2. L. A. Wall, R. B. Ingalls, J. Chem. Phys., 41, 1112, 1964.
3. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Высокомолек. соед., A11, 951, 1969.
4. А. М. Дубинская, Л. И. Душкина, Высокомолек. соед., A14, 1467, 1972.
5. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 211, 141, 1973.
6. В. А. Радциг, Высокомолек. соед., A17, 160, 1975.
7. J. Shiogi, S. I. Ohnishi, I. Nitta, J. Polymer Sci., A1, 3373, 1963.
8. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
9. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
10. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 165, 103, 1965.
11. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсубов, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2095.
12. E. F. Caldin, Chem. Revs., 69, 135, 1969.
13. A. Campion, F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7633, 1972.
14. О. Е. Якимченко, Я. С. Лебедев, Internat. J. Radiat. Phys. Chem., 3, 11, 1971.
15. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974.