

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИБЕЛИ
МАКРОРАДИКАЛОВ ВО ФТОРВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРАХ**

Бобылева А. В., Берляйт С. М., Клинишпонт Э. Р.

Известно, что закономерности реакций радикалов в твердых полимерах имеют ряд специфических особенностей, обусловленных главным образом малой подвижностью макромолекул [1, 2]. Рекомбинация макрорадикалов, для которой необходима встреча двух радикалов, может осуществляться за счет их перемещения или за счет процессов миграции свободной валентности. В случае водородсодержащих полимеров при $T >$

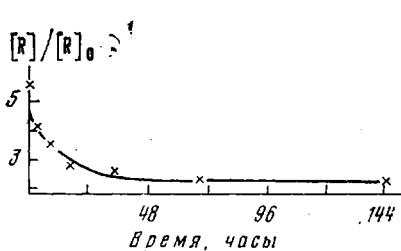


Рис. 1

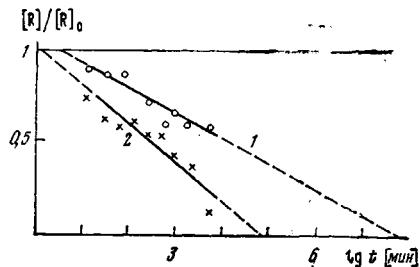
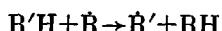


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая гибели свободных радикалов в ПВДФ в вакууме при 300° К

Рис. 2. Линейная анаморфоза кинетической кривой гибели свободных радикалов в сополимере ТФЭ – Э (1) и в ПТрФЭ (2) в вакууме при 300° К

$>200^{\circ}$ К предполагается эффективным механизмом передачи свободной валентности по реакции



Реакция рекомбинации во фторсодержащих полимерах мало изучена. В ПТФЭ, как показано в работе [3], гибель макрорадикалов эффективна лишь при температурах, близких к температуре плавления полимера. Понятому, основной механизм гибели радикалов в ПТФЭ связан с подвижностью макрорадикалов как целого. В связи с этим представлялось интересным изучить рекомбинацию макрорадикалов во фторводородсодержащих полимерах, занимающих по своему химическому составу промежуточное положение между ПТФЭ и ПЭ. Как было показано в работе [4], протекающие процессы окисления в этих полимерах и сополимерах зависят от содержания и пространственного расположения в них атомов водорода.

В настоящей работе исследованы закономерности рекомбинации макрорадикалов во фторводородсодержащих полимерах и сополимерах.

Образцы полимеров и сополимеров (химические формулы и условные обозначения которых приведены в таблице) в виде пленок толщиной 50–80 мкм облучали в вакууме γ -излучением Co^{60} при 273° К. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Рубин» при 77° К.

Кинетика гибели свободных радикалов во фторводородсодержащих полимерах и сополимерах (ФВП) исследована в вакууме в интервале температур 300–450° К. На кинетических кривых в начальный момент времени ($t > 2$ –8 час.) во всех ФВП наблюдается быстрое падение концентрации свободных радикалов. На рис. 1 приведена кинетическая кривая гибели свободных радикалов в ПВДФ. Кинетические кривые гибели сво-

бодных радикалов во ФВП удовлетворительно спрятываются в координатах $[R]/[R]_0 - \ln t$. На рис. 2 приведены «спрятанные» кинетические кривые гибели свободных радикалов в сополимере ТФЭ – Э (кривая 1) и в политрифтотилене (ПТрФЭ) (кривая 2). Это свидетельствует о том, что кинетика носит ступенчатый характер. Особенностью «ступенчатой» (полихроматической) кинетики является распределение радикалов по ки-

Эффективные константы скорости гибели и энергии активации рекомбинации радикалов во фторводородсодержащих полимерах

Полимер	Распределение по энергиям активации, $\Delta E/E$	Эффективные энергии активации (ккал/моль) в интервале $T_{\text{мин}} - T_{\text{макс}}$		Эффективные константы скорости гибели, сек^{-1}		Предэкспонент, $\text{см}^3/\text{сек}$
		$E_{\text{макс}}$	$E_{\text{мин}}$	$k_{\text{мин}}$	$k_{\text{макс}}$	
Поливинилфторид ПВФ ~(CH ₂ –CHF) _n ~	0,30	11,4	8,5	2,14·10 ⁻⁸	9,5·10 ⁻³	3,03·10 ⁻²
Поливинилиденфторид ПВДФ ~(CH ₂ –CF ₂) _n ~	0,27	13,4	10,6	3,1·10 ⁻⁸	1,66·10 ⁻²	6,2·10 ⁻¹
Политрифтотилен ПТрФЭ ~(CHF–CF ₂) _n ~	0,47	8,8	6	1,16·10 ⁻⁷	7,5·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³
Сополимер тетрафтотиленена с этиленом, сополимер ТФЭ – Э ~(CF ₂ –CF ₂) _n –(CH ₂ –CH ₂) _m ~	0,26	10,5	8,5	3,1·10 ⁻⁸	1,5·10 ⁻⁴	6,25·10 ⁻³
Сополимер тетрафтотиленена с винилиденфторидом, сополи- мер ТФЭ – ВДФ ~(CF ₂ –CF ₂) _n –(CF ₂ –CH ₂) _m ~	0,48	11	7,4	2,1·10 ⁻³	3,35·10 ⁻³	4,5·10 ⁻⁷

* $n : m$ — соотношение мономерных звеньев в обоих сополимерах равно 1 : 1.

нетическим свойствам (по константам скорости гибели). Используя приведенную в работе [5] зависимость

$$\frac{[R]}{[R]_0} = \left[\ln \left(\frac{k_{\text{макс}}}{k_{\text{мин}}} \right) \right]^{-1} [-\ln(1,76 k_{\text{мин}}) - \ln t], \quad (1)$$

связывающую относительную концентрацию макрорадикалов с константами скорости их рекомбинации, и кинетические кривые, нашли константы скорости рекомбинации макрорадикалов в исследованных ФВП.

На рис. 3 приведены кривые гибели свободных радикалов в ПВФ (1) и сополимере ТФЭ – Э (2) в координатах относительная концентрация – температура. Аналогичные кривые получены для всех приведенных в таблице ФВП.

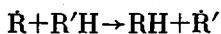
Известно, что кривые разогрева характеризуют функцию распределения свободных радикалов по энергиям активации их гибели [6]. В случае линейной зависимости $[R]/[R]_0$ от T функция распределения прямоугольная. Полученные кривые свидетельствуют о том, что распределение радикалов по энергиям активации в исследованных ФВП прямоугольное. Экстраполируя для каждого ФВП линейный участок температурной зависимости до пересечения с $[R]/[R]_0 = 1$ и $[R]/[R]_0 = 0$, нашли максимальное и минимальное значение температурной области, для которой определили пределы энергий активации и константы скорости рекомбинации радикалов, а также рассчитали относительную ширину распределения числа частиц по энергиям активации.

Используя прямоугольное распределение частиц по энергиям активации [5] и величины углов между полученной прямой и осью абсцисс, найденных из кривых (рис. 3), нашли значения энергий активации и пред-

экспоненциальных множителей для ФВП. Как видно из таблицы, во ФВП не наблюдается явной зависимости между числом атомов водорода в цепи полимера и эффективными константами рекомбинации*. По-видимому, это связано с тем, что наблюдается значительный разброс по величинам констант скорости гибели от k_{\min} до k_{\max} (на 4–7 порядков).

Предэкспоненциальный множитель определяется вероятностью встречи свободной валентности с атомом водорода, который находится на соседней цепи в таком положении, что может перейти на эту свободную валентность. Если величины энергии активации в различных по своему химическому строению полимерах близки, то у этих полимеров должны быть различные по величине предэкспоненциальные множители. Это можно проследить, если сравнить ПВФ и сополимер ТФЭ – ВДФ, у которых E_{\max} одинаковы, E_{\min} близки, а предэкспоненциальные множители отличаются на 5 порядков.

Из таблицы видно, что энергия активации гибели макрорадикалов в ФВП составляет 6–13 ккал/моль и слабо зависит от состава полимера. Такие значения энергий активаций близки энергиям активации реакции замещения в углеводородных полимерах



Поэтому можно предположить, что в ФВП передача свободной валентности и последующая рекомбинация макрорадикалов определяется этой реакцией. Реакция передачи валентности может протекать как внутри цепи, так и между соседними цепями. Вероятность того или иного пути определяется взаимным расположением макромолекул. В сополимере ТФЭ – ВДФ, где в полимерной цепи атомы углерода, связанные с атомами водорода, разделены тремя фторметиленовыми группами, передача свободной валентности возможна только на соседнюю полимерную цепь. Для передачи валентности по цепи должна существовать возможность образования шестичленного цикла. Она может реализоваться, если полимер имеет спиралевидную конформацию. Во ФВП, в которых атомы углерода, связанные с атомами водорода, разделены одной или двумя фторметиленовыми группами, реакция равновероятно может протекать как внутри цепи, так и между цепями.

Таким образом, гибель свободных радикалов в вакууме протекает по механизму эстафетной передачи свободной валентности.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ю. Бутагин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
2. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
3. В. В. Воеvodский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», 1969, стр. 268.
4. А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпонт, Высокомолек. соед., Б20, 360, 1978.
5. В. А. Радциг, Высокомолек. соед., А18, 1899, 1976.
6. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, 14, 4, 1972.

* Температура гибели радикалов в полимерах зависит от процентного содержания атомов водорода. Для ПВДФ и сополимера ТФЭ – Э, для ПТрФЭ и сополимера ТФЭ – ВДФ, имеющих близкое содержание водорода, соответственно приближаются температуры гибели радикалов и распределения по энергиям активации.

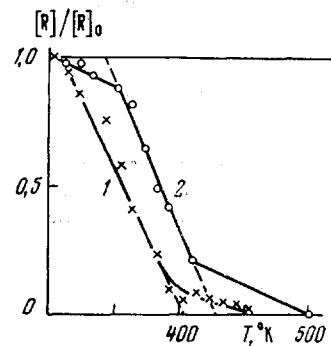


Рис. 3. Зависимость скорости гибели свободных радикалов в вакууме от температуры: ПВФ (1), сополимер ТФЭ – Э (2)