

ставов и свойств образующихся сополимеров ДВС с аналогичными сополимерами простых виниловых эфиров [6, 7] и дивинилбензола [8] видно, что ДВС как спивающий агент занимает среднее положение между указанными соединениями, а не подобен дивиниловому эфиру, как указывалось в работе [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Царик Л. Я., Манцивода Г. П., Бронер Е. И., Калабина А. В., Амосова С. В., Трофимов Б. А. Синтез трехмерных сополимеров малеинового ангидрида и дивинилсульфида, сорбентов золота из солянокислых растворов.— Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, № 3, с. 707.
2. А. с. 407893 (СССР). Способ получения дивинилсульфида и винилортанилсульфидов / Трофимов Б. А., Амосова С. В., Иванов М. В.— Опубл. в Б. И., 1974.
3. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 60.
4. Scott C. E., Price C. S. Divinyl Sulfide; Copolymerization and Spectra.— J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 11, p. 2672.
5. Guaita M., Gamino G., Chiantore O., Trossarelli L. Free Radical Polymerization of Unconjugated Dienes.— Makromolek. Chem., 1971, B. 143, № 3517, S. 3.
6. Бабушкин Ю. Я. Влияние микрогетерогенной структуры полимеризата на кинетику трехмерной радикальной полимеризации системы дивинилбензол — стирол: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИИ химических реагентов и особо чистых химических веществ, 1978, 154 с.
7. Царик Л. Я., Скобеева Н. И., Манцивода Г. П., Калабина А. В. Радикальная сополимеризация дивинилового эфира гидрохинона с моновинильными мономерами.— В кн.: IV Всесоюзная конференция по химии ацетиlena. Алма-Ата: 1972, т. 3, с. 29 (Тезисы докл.).
8. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 486.

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
18.VIII.1980

УДК 541(64+515)

О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Клочихин В. Л., Пшежецкий С. Я., Славинская Н. А.,
Трахтенберг Л. И.

В работе [1] предложен туннельный механизм миграции свободных валентностей в полимерах. Показано, что предложенный механизм в целом хорошо описывает экспериментальные данные по рекомбинации свободных радикалов в ПЭ и ПП [2], в то время как традиционный подход приводит к аномальным значениям энергии активации и предэкспоненциального множителя. При обработке экспериментальных данных в работе [1] использовали выражение для константы скорости рекомбинации, которое несправедливо в области низких температур. Это привело, как отмечалось в работе [1], к завышенному значению жесткости связи радикал — молекула.

В данной работе изучена низкотемпературная рекомбинации свободных радикалов в ПЭ и дейтерированном полиэтилене (ДПЭ). Для обработки экспериментальных данных использованы выражения, полученные нами в результате более детального, чем в работе [1], рассмотрения механизма туннельного перехода атома водорода [3]. В работе [3] зависимость константы скорости туннельного перехода от температуры объясняна осцилляциями потенциального барьера при тепловых колебаниях радикала и молекулы. Чем выше температура, тем ближе могут подойти друг к другу радикал и молекула, тем, следовательно, больше вероятность туннельного перехода атома водорода от молекулы к радикалу.

При нахождении вероятности перехода в работе [3] принимали, что потенциальная энергия туннелирующего атома (которая определяется электронной системой) имеет вид двух потенциальных ям, разделенных барьером. Предполагали, что частота межмолекулярных колебаний много меньше частоты колебаний туннелирующего атома в потенциальной яме, и волновую функцию системы записывали в виде произведения волновых функций туннелирующего атома и волновой функции относительных колебаний радикала и молекулы. При таком подходе движение электронной системы учитывали неявно, самим фактом существования поверхности потенциальной энергии системы атомов. Константа скорости рекомбинации свободных радикалов тогда имеет вид

$$k(T) = 4\pi \frac{\Delta l^2}{6} r_p W(T)$$

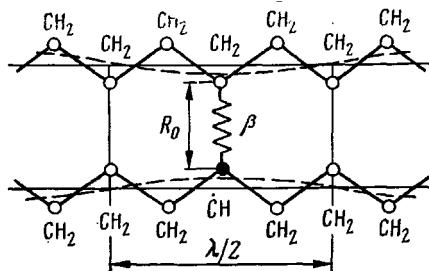
$$W(T) = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega_R} \tilde{V}^2 \exp \left\{ -J(R_0) + \right.$$

$$\left. + \frac{\hbar(\partial J / \partial R_0)^2}{8M\omega_R} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_R}{2kT} \right\} I_0 \left\{ \frac{\hbar(\partial J / \partial R_0)^2}{8M\omega_R \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_R}{2kT}} \right\} \quad (1)$$

$$J(R_0) = \frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m[U(r_i R_0) - E(R_0)]} dr$$

Здесь Δl — расстояние, на котором перемещается свободная валентность при переходе атома водорода, r_p — радиус рекомбинации, r_1 и r_2 — границы потенциального барьера, $W(T)$ — вероятность туннельного перехода атома водорода в единицу времени, ω_R — частота колебаний; M , R_0 — приведенная масса и равновесное расстояние комплекса радикал — молекула; m , E , $U(r, R)$ — масса, энергия и потенциальная энергия туннелирующего атома водорода, I_0 — функция Бесселя мнимого аргумента нулевого порядка, \tilde{V} — диагональный матричный элемент оператора возмущения по волновым функциям атома водорода, совершающего переход. Вероятности туннельного перехода, полученные в работах [1, 3], совпадают в предельном случае высоких температур и при этом перестают зависеть от приведенной массы M явно и зависят лишь от жесткости связи радикал — молекула $\beta = M\omega_R^2$. При низких температурах приведенная масса входит в формулу для константы скорости рекомбинации как параметр.

Для нахождения приведенной массы в случае перехода атома водорода между двумя полимерными цепочками рассмотрим следующую модель:



Две бесконечно длинные цепочки полимера образуют комплекс радикал — молекула, жесткость связи которого равна β . Связь обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с атомом водорода соседней цепочки (предполагали, что оно сильнее по крайней мере ван-дер-ваальсового взаимодействия двух групп CH_2 в разных цепочках). Для связанных цеп-

почек существует выделенное, резонансное колебание, которое определяет изменение потенциального барьера [1]. В спектре поперечных колебаний цепочек недалеко от связи С—Н—С преобладает колебание с полудлиной волны $\lambda/2$ такой, чтобы частота этого колебания $\omega(\lambda)$ совпадала с частотой колебаний ω_b двух эффективных масс отрезков цепочек длиной по связи С—Н—С. Эффективные массы равны $M_b = \lambda m_{\text{CH}_2}/4a$, где a — длина, приходящаяся на одно звено, m_{CH_2} — масса CH_2 -группы, а искомая приведенная масса $M = M_b/2$. Частота определяется законом дисперсии, полученным в работе [4]

$$\begin{aligned}\omega^2 &= \omega_0^2 - \sqrt{\omega_0^4 - \omega_1^4} \\ \omega_0^2 &= \frac{k_1}{m_{\text{CH}_2}} \left(1 - \cos \gamma \cdot \cos \frac{2\pi a}{\lambda} \right) + \frac{2k_2}{m_{\text{CH}_2}} \left(1 - \cos \frac{2\pi a}{\lambda} \right) \left(1 + \cos \gamma \cdot \cos \frac{2\pi a}{\lambda} \right) \\ \omega_1^4 &= \frac{8k_1 k_2}{(m_{\text{CH}_2})^2} \left(1 - \cos \frac{2\pi a}{\lambda} \right) \sin^2 \frac{2\pi a}{\lambda},\end{aligned}\quad (2)$$

где γ — угол между соседними узлами цепочки (для ПЭ $\cos \gamma = -1/3$), k_1 — жесткость валентного колебания связи С—С, k_2 — угловая жесткость деформационного колебания (для угла γ). Величину λ , а следовательно, и M найдем, решая уравнение

$$\omega(\lambda) = \omega_b = \sqrt{\beta/M(\lambda)} \quad (3)$$

Отметим, что эффективная масса M зависит от жесткости связи β .

Для экспериментального исследования были выбраны ПЭ низкой плотности и ДПЭ при 98% изотопного замещения. Рентгенограммы показали, что структуры обычного и дейтерированного полимеров различались незначительно. Образцы облучали γ -излучением в запаянных ампулах при 77К. Вырезанные из полимеров блоки предварительно подвергали длительной откачке при 10^{-2} Па и нагреванию до 340К. Дозы облучения составляли 3 и 5 Мрад.

При этих дозах в облученных полимерах стабилизировались в основном алкильные радикалы. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа «Рубин» при 77К при уровне СВЧ-мощности $5 \cdot 10^{-5}$ Вт ($H_1 \approx 3 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$ Т). При кинетических измерениях образцы выдерживали в струе испаряющегося азота заданное время, температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Перед началом измерений стабилизированные в полимерах заряженные центры при 77К отбеливались. В облученных ПЭ и ДПЭ регистрировали спектры ЭПР, состоящие из 6 и 11 линий сверхтонкой структуры, выход радикалов составлял ~ 6 и 2,7 соответственно, что согласуется с данными работы [5].

Концентрацию свободных радикалов определяли сравнением сигналов исследуемого образца и эталона, которым служил монокристалл хлорной меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($g_a = 2,187$, $g_b = 2,037$ и $g_c = 2,252$). Концентрацию рассчитывали по формуле [6]

$$[\dot{R}] = \frac{S}{S_{\text{эт}}} \frac{1}{P} N_{\text{эт}} \frac{g_{\text{эт}}}{g} \frac{T - T_c}{(T - T_c)_{\text{эт}}} \cdot K,$$

где S , $S_{\text{эт}}$ — площадь под кривой поглощения образца и эталона, которую находили интегрированием спектра, записанного в форме первой производной; P — масса образца, $N_{\text{эт}}$ — количество парамагнитных частиц в эталоне, $g_{\text{эт}}$, g — g -факторы эталона и образца, T — температура образца, T_c — температура Кюри, $K \approx 1$ — коэффициент.

$$K = \frac{Q_0 \eta}{Q_0} \frac{A_{\text{эт}}}{A} \frac{\eta_{\text{эт}}}{\eta} \frac{V}{V_{\text{эт}}},$$

где Q_0 — добротность резонатора с эталоном и образцом, A , $A_{\text{эт}}$ — фактор насыщения образца и эталона, η , $\eta_{\text{эт}}$ — коэффициенты заполнения резонатора для образца и эталона, V , $V_{\text{эт}}$ — объем образца и эталона. Ошибка в относительных измерениях концентраций радикалов при неизменной форме сигнала ЭПР не превышала 3–4%.

На рис. 1 приведены кинетические кривые гибели свободных радикалов в облученных ПЭ и ДПЭ при 77К. За время опыта рекомбинируют радикалы, стабилизированные в аморфной фазе ПЭ [2], их количество составляет $\sim 12\%$ от общего количества радикалов. В ДПЭ за это же время рекомбинацию радикалов не наблюдали. Таким образом, изотопный эффект сви-

действует о том, что рекомбинация обусловлена не диффузией свободных радикалов вместе с полимерной цепью, а миграцией свободной валентности при передаче атома водорода (дейтерия) от молекулы к радикалу [1].

Однако наблюдаемый изотопный эффект не дает возможности ответить на вопрос, по какому механизму (надбарьерному или туннельному) осуществляется переход. Поэтому была измерена зависимость константы скорости рекомбинации радикалов от температуры (рис. 2). Обработка экспериментальных данных в соответствии с законом Аррениуса приводит к малой величине энергии активации ($3,8 \cdot 10^3$ Дж/моль) и аномальной величине предэкспоненциального множителя ($4,5 \cdot 10^{-27}$ м³/спин·с). Эти же

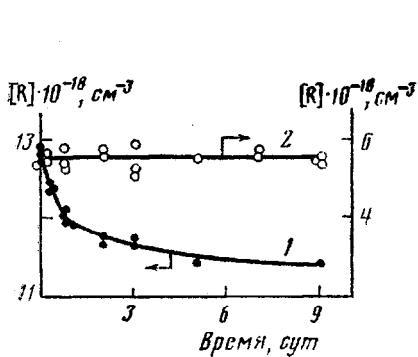


Рис. 1

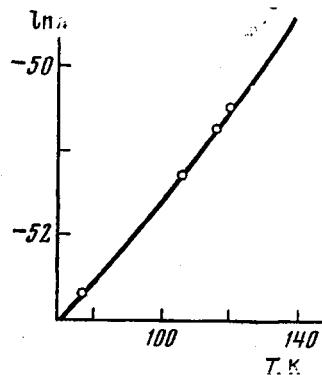


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые гибели свободных радикалов в облученных ПЭ (1) и ДПЭ (2) при 77К

Рис. 2. Рассчитанная зависимость константы скорости рекомбинации свободных радикалов в облученном ПЭ от температуры (сплошная линия) и экспериментальные точки

данные были обработаны в соответствии с выражениями (1)–(3). Необходимую при вычислении уравнения (1) потенциальную поверхность для туннелирующего атома водорода рассчитывали по методу LEPS.

На рис. 2 сплошной кривой изображена рассчитанная зависимость константы скорости рекомбинации от температуры при следующих значениях неизвестных параметров: расстояние между молекулой и радикалом $R_0 = -0,350$ нм и жесткость связи комплекса $\beta = 0,345$ Н. При этих значениях параметров наблюдали согласие между теорией и экспериментом. Найденные значения параметров, соответствующие рекомбинации в аморфной фазе ПЭ, согласуются с аналогичными параметрами, найденными ранее для других фаз ПЭ [1]. Из сказанного следует, что наиболее вероятным механизмом рекомбинации свободных радикалов в ПЭ является миграция свободных валентностей при туннельном переходе атома водорода от молекулы к радикалу.

В монографии [6] отмечалось, что скорость рекомбинации радикалов существенно увеличивается при температурах близких к температуре фазового перехода. Это согласуется с рассмотренным туннельным механизмом рекомбинации радикалов, так как в окрестности фазового перехода резко возрастают амплитуды колебания молекул, что, как показано выше, приводит к увеличению вероятности туннельного перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ключин В. Л., Пшежецкий С. Я., Трахтенберг Л. И. Туннельный механизм подвижности свободных валентностей в полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2792.
2. Nara S., Shimada S., Kashiwabara H., Sohma J. Relation of the Decay of Free Radicals in Irradiated Polyethylene to the Molecular Motion of the Polymer and the Configurations of the Free Radicals.— J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 8, p. 1435.

3. Ключихин В. Л., Пшежецкий С. Я., Трахтенберг Л. И. Туннельный переход атома от молекулы к радикалу с передачей энергии в колебания комплекса «радикал – молекула». – Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 5, с. 1324.
4. Kirkwood J. G. The Skeletal Modes of Vibration of Long Chain Molecules.— J. Chem. Phys., 1939, v. 7, № 7, p. 506.
5. Клинишонд Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я. Свободные радикалы в облученных дейтерированных полистилене и полипропилене. – Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 1963.
6. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 453.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22.VIII.1980

УДК 541.64:542.952

О НЕПРЕРЫВНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

Битюрин Н. М.

Кинетика полимеризации описывается дифференциально-разностными уравнениями. Стандартным методом решения этих уравнений является метод производящих функций [1]. Однако если уравнение для производящих функций аналитически решить не удается, то получить исчерпывающую информацию, например, о молекуларно-массовом распределении макрорадикалов и полимерных молекул по длинам трудно. Во многих случаях эти уравнения решают в «длинноволновом приближении», т. е. заменяя дискретную переменную непрерывной, а дифференциальную разность – частной производной [1]. Такая непрерывная аналогия содержит в себе многие свойства исходной задачи, но, разумеется, не все. В некоторых случаях, однако, можно найти простое преобразование, переводящее решение уравнения в частных производных в решение дифференциально-разностного уравнения. Ниже рассматривается такое преобразование для уравнений, описывающих линейную радикальную полимеризацию.

$$\frac{d[R_n]}{dt} = -k_p[M]([R_n] - [R_{n-1}]) - k_o[R][R_n] \quad (1)$$

$$\frac{d[R_o]}{dt} = -k_p[M][R_o] - k_o[R][R_o] + I(t) \quad (2)$$

Здесь $[R_n]$ ($n=0, 1, \dots$) – концентрация радикалов, состоящих из n мономеров, $[R]$ – общая концентрация радикалов ($[R]=\sum_{n=0}^{\infty} [R_n]$), $[M]$ – концентрация мономеров, k_p – константа скорости роста, k_o – константа скорости обрыва, $I(t)$ – скорость инициирования. Приращение плотности полимеров за время t описывается выражением

$$[P_n] = k_{op} \int_0^t [R][R_n] dt + k_{op} \int_0^t \sum_{s=0}^n [R_s][R_{n-s}] dt, \quad (3)$$

где k_{op} – константа обрыва диспропорционированием, а k_{op} – рекомбинацией.