

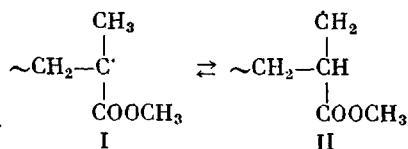
**О ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕДАЧИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
И ВЛИЯНИЯ ЕЕ НА РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
В ПОЛИМЕРАХ**

Жданов Г.С., Милинчук В.К.

В литературе неоднократно высказывалось предположение о том, что колебательные возбуждения могут оказывать заметное влияние на скорость и направленность реакций свободных радикалов в полимерах. Так, например, Лебедев с сотр. [1], изучая образование свободных радикалов в полимерах при действии высокочастотного разряда, пришли к выводу, что миграция свободных радикалов обусловлена дальнодействующим низкоэнергетическим возбуждением матрицы, которое не может разрывать химические связи, но способно активировать внутренние движения и процессы передачи валентности [1]. В работах [2, 3] отмечается, что энергия, выделяющаяся при рекомбинации радикалов, может инициировать дальнейшую реакцию не только посредством тепловой волны, но и путем более «направленного» переноса энергии, например, через коротковолновые фононы. В ряде работ [4–6] отмечается увеличение скорости темновых реакций свободных радикалов в поле светового излучения. Различие в кинетике превращения алкильных радикалов в аллильные в полипропилене в темновых условиях и в присутствии света авторы работы [4] связывают с возникновением сверхразновесного возбуждения кристаллической решетки полимера. Для объяснения фоторадикационного эффекта в образовании свободных радикалов было сделано предположение о влиянии колебательных возбуждений на реакции захваченных зарядов в полимерах [7].

В настоящей работе мы попытались обнаружить участие колебательной энергии в инициировании реакций свободных радикалов в полимерах при 77 К. Для этого в полимер вводили краситель, поглощающий в длинноволновой области спектра, в которой полимер и свободные радикалы не поглощают свет. Полимер с красителем облучали только длинноволновым светом ($\lambda \geq 500 \text{ нм}$), и в этих условиях сравнивали скорость превращения свободных радикалов со скоростью их превращения в темновых условиях. Априори можно сказать, что влияние колебательных возбуждений можно выявить прежде всего на реакциях свободных радикалов, протекающих с малой энергией активации.

Опыты проводили на ПММА с добавкой фталоцианина меди и на полидиметилсилоксане (ПДМС) с добавкой фиолетового кристаллического. В образцах ПММА без добавки и с добавкой ($\sim 10^{-3} \text{ моль/л}$), облученных до дозы $\sim 2 \text{ Mrad}$ при комнатной температуре на воздухе, образуются одинаковые концевые радикалы I, которые под действием УФ-света ($\lambda \approx 300 \text{ нм}$) при 77 К превращаются в радикалы II [8].



В темновых условиях при температуре жидкого азота протекает обратная реакция с энергией активации $\sim 1,5 \text{ ккал/моль}$. Мы сопоставили скорости обратной реакции в темновых условиях и при облучении светом с $\lambda \geq 500 \text{ нм}$ (рис. 1). Скорость превращения макрорадикалов при облучении видимым светом в ~ 2 раза выше, чем скорость превращения в темновых условиях при 77 К и близка к скорости превращения радикалов при 90 К. Облучение светом с $\lambda \geq 500 \text{ нм}$ ПММА без добавки не влияет на скорость превращения радикалов.

В γ -облученном ПДМС следили за скоростью рекомбинации метильных радикалов при 77 К. При облучении светом $\lambda \geq 500$ нм при 77 К в образцах ПДМС с добавкой фиолетового кристаллического гибель метильных радикалов заметно ускоряется. В ПДМС без добавки ускорение не наблюдается.

Таким образом, при облучении в длинноволновой полосе поглощения красителя в полимерах ускоряются реакции превращения и рекомбинации свободных радикалов. Можно предположить несколько механизмов ускорения реакций свободных радикалов: 1) передача электронной энергии с молекул красителя на свободные радикалы; 2) фотохимические реакции

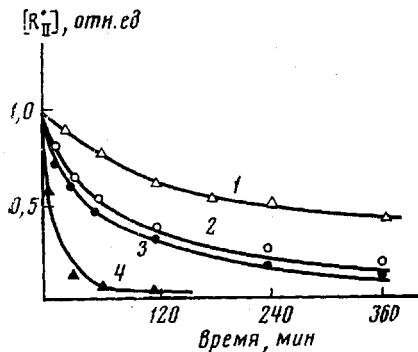


Рис. 1. Зависимость скорости превращения радикалов II в ПММА от выдержки в темноте при 77 К (1), от времени освещения ($\lambda \geq 500$ нм) при 77 (2), 90 (3) и 113 К (4)

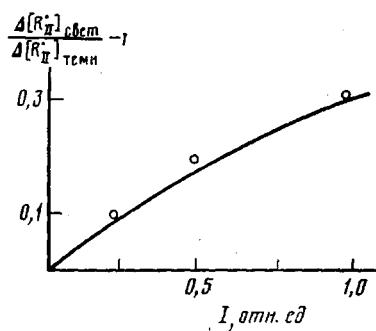


Рис. 2. Зависимость скорости превращения радикалов II в ПММА от интенсивности света $\lambda \geq 500$ нм. Время освещения 30 мин

возбужденных молекул красителя с полимером или с радикалами; 3) термодинамическое разогревание полимерной матрицы за счет энергии света, поглощенного красителем; 4) передача колебательной энергии от молекул красителя к радикалам. Рассмотрим каждый из возможных механизмов.

1. Поскольку макрорадикалы в ПММА и метильные радикалы в ПДМС поглощают свет с $\lambda \leq 300$ нм, то передача электронной энергии при возбуждении в красителе длинноволновых переходов возможна только по двухквантовому механизму. В ПММА скорость превращения макрорадикалов зависит линейно от интенсивности света (рис. 2), что противоречит двухквантовым реакциям.

2. Фотохимические реакции возбужденных длинноволновым светом молекул красителя с полимером или с радикалами, по-видимому, не играют существенной роли в ускорении реакций радикалов при освещении. Этот вывод можно сделать на основании того, что при действии света с $\lambda \geq 500$ нм в исходном и γ -облученном ПММА с красителем не наблюдается каких-либо изменений в оптических спектрах в спектрах ЭПР.

3. Как видно на рис. 1, скорость превращения макрорадикалов в ПММА при освещении при 77 К близка к темновой скорости при 90 К, т. е. если бы ускорение превращения макрорадикалов вызывалось нагреванием полимера, то при освещении температура образца должна повышаться на $\sim 10^\circ$. Методом ЭПР была измерена средняя температура нагревания образца полимера при освещении. Для этого образец ПММА с красителем, содержащий концевые макрорадикалы I, освещали непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра длинноволновым светом $\lambda \geq 500$ нм, который не вызывал фотопревращения радикалов. Повышение средней температуры определяли по изменению амплитуды сигнала ЭПР по формуле $\Delta T = -T_1(\Delta A/A_1)$, где A_1 — интенсивность сигнала в отсутствие разогревания при температуре T_1 [9]. Определенная таким образом средняя температура

ра нагревания полимера не превышала $\sim 1^\circ$. Расчет повышения температуры внутри полимера дает величину того же порядка.

Ускорение реакций превращения и рекомбинации радикалов может быть вызвано локальным разогреванием полимера в местах расположения молекул красителя. В адиабатическом приближении подъем температуры в сфере радиусом r при выделении энергии ΔE будет равен [10]

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{0,75\pi r^3 C\rho},$$

где C , ρ — теплоемкость и плотность полимера. При $\Delta T=10^\circ$ и $\Delta E \approx 2$ эв (максимум полосы поглощения красителя) $r \approx 20$ Å. Реально из-за передачи тепла по полимеру радиус нагретой до такой температуры сферы будет значительно меньше ($r \ll 20$ Å).

Таким образом, если локальное разогревание образца возможно, то только в непосредственном окружении молекул красителя. При условии равномерного распределения радикалов и молекул красителя среднее расстояние между ними при концентрациях $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$ составляет ~ 100 Å.

4. Нам представляется наиболее вероятным, что энергия (~ 2 эв) безызлучательно переходит в форму колебательного возбуждения и по полимерной матрице передается к радикалам. В местах образования макро-радикалов или других дефектов энергия будет рассеиваться, превращаясь в тепло.

Согласно теории, развитой Давыдовым и Кислухой [11, 12], в одномерных цепях слабо связанных молекул могут распространяться особые колективные колебательные возбуждения — солитоны (уединенные экситоны). Солитоны представляют собой внутримолекулярные возбуждения, локализованные в некоторой области, связанные с изменением расстояний между молекулами в цепи и распространяющиеся с некоторой скоростью вдоль цепи. Образование солитонов возможно только под влиянием локальных возбуждений. К таким локальным возбуждениям следует отнести возбуждения, образующиеся при различных видах конверсии молекул с высоких электронных и колебательных уровней, а также возбуждения, вызываемые химическими реакциями. Непременным условием существования и распространения солитонов является наличие повторяющихся структурных единиц в цепи, обладающих некоторыми обособленными свойствами и слабо связанные с соседними молекулами. Кроме белковых молекул, для которых была развита теория, таким условиям, по-видимому, будут удовлетворять полимеры, содержащие различные группы (карбонильные, карбоксильные, амидные и др.). Поэтому можно предполагать, что в нашем случае энергия, поглощенная молекулами красителя, передается на свободные радикалы в форме солитонов. Для оценки расстояния, на которое передается энергия, необходимы знания о взаимном пространственном распределении молекул красителя и свободных радикалов в полимере.

Таким образом, если колебательные возбуждения принимают участие в инициировании реакций радикалов, то они будут играть существенную роль в радиационной химии и фотохимии.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Михайлов, И. С. Гапонова, Я. С. Лебедев, Докл. АН СССР, 164, 140, 1965.
2. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 1020, 1964.
3. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 6, 48, 1965.
4. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., A12, 1509, 1970.

5. Л. М. Байдер, М. В. Воеводская, Н. И. Фок, Химия высоких энергий, 5, 422, 1971.
 6. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», 1969, стр. 234.
 7. Г. С. Жданов, В. П. Осипов, В. Г. Скворцов, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., А21, 188, 1979.
 8. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., 6, 1605, 1964.
 9. В. А. Рогинский, В. С. Червоненко, Ф. П. Выбойщиков, Химия высоких энергий, 4, 364, 1970.
 10. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 87.
 11. А. С. Давыдов, Н. И. Кислуха, ЖЭТФ, 71, 1090, 1976.
 12. А. С. Давыдов, В кн. Методологические и теоретические проблемы биофизики, «Наука», 1979, стр. 243.
-

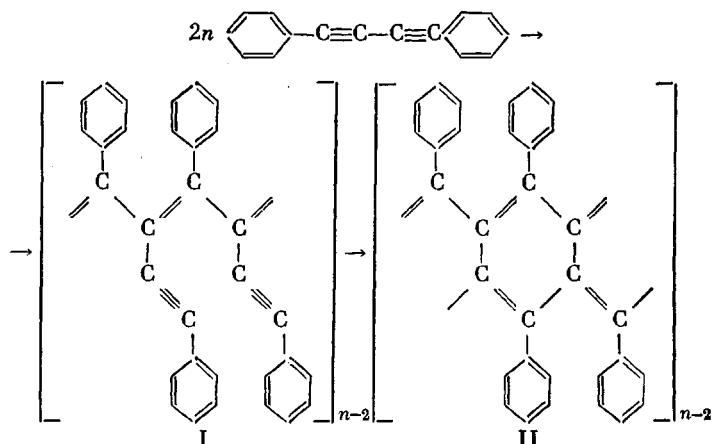
УДК 541.64:547.538.5

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИФЕНИЛБУТАДИИНОМ

Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В.

Цель настоящей работы — модификация свойств разветвленных полифениленов введением в их строение звеньев на основе дифенилбутадиена.

Известно, что в присутствии катализитической системы $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ (мольное соотношение $\text{Al} : \text{Ti} = 2,7 : 1$) 1,4-дифенилбутадиен-1,3 (ДФБД) способен образовывать растворимый полимер лестничного строения с небольшой молекулярной массой (820–1250) и невысокой температурой размягчения (185 – 260°) [1]



Исходный ДФБД получали по известной методике [2] окислительной конденсацией фенилацетилена. Продукт имел т. пл. 87° (лит. данные 88° [2]), выход 85%.

Нами был проведен синтез лестничного полимера в одну стадию и выделен продукт полидифенилбутадиин (ПДФБД), макромолекулы которого были построены из звеньев II.

В ИК-спектре ПДФБД (рис. 1) отсутствовала полоса поглощения в 2100 cm^{-1} , характерная для $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи. Полимер имел молекулярную массу 1900, т. пл. 250 – 260° и содержал ~ 5 повторяющихся лестничных звеньев.