

УДК 541(127+64) : 539.124

## КИНЕТИКА ГИБЕЛИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

*Бондарев Б. В.*

Экспериментальные кинетические кривые изотермической гибели стабилизированных электронов в ПЭ, полученные Кейзаром, исследуются с точки зрения предложенной автором корреляционной теории кинетики бимолекулярных реакций в конденсированных средах. Выводы теории согласуются с результатами кинетических измерений, если предположить, что гибель стабилизированных электронов происходит в ходе бимолекулярной реакции  $R^+e^- \rightarrow R^-$ . Обработка экспериментальных кинетических кривых по формулам корреляционной теории приводит к закону Аррениуса для бимолекулярной константы скорости и к экспоненциальной зависимости от температуры объема, который характеризует подвижность частиц в твердой матрице при низких температурах.

Облучение вещества частицами высоких энергий приводит к ионизации молекул и образованию свободных электронов, которые, прежде чем произойдет их термализация, могут удаляться на значительные расстояния от своего положительного иона. Свободные электроны, энергия которых в результате столкновений с молекулами снизилась до уровня тепловой энергии, захватываются различными молекулярными образованиями [1]. В отличие от ион-радикалов, образующихся при захвате электрона отдельной молекулой, так называемые стабилизированные электроны  $e^-$  взаимодействуют сразу с несколькими молекулами матрицы [2, 3]. Другими словами, принято считать, что стабилизированные электроны локализованы в «физических ловушках», имеющих межмолекулярное происхождение.

Стабилизированные электроны можно непосредственно наблюдать методами оптической и ЭПР-спектроскопии [2]. Вид и свойства спектра ЭПР стабилизированных электронов позволяют достаточно четко отличить эти электроны от электронов, захваченных отдельными молекулами. Полосы поглощения стабилизированных электронов лежат в ближней ИК-области спектра.

Среди моделей, объясняющих природу физических ловушек, наиболее распространена модель [4, 5], в которой предполагается, что электроны локализованы в межмолекулярных полостях, обусловленных структурными неоднородностями матрицы.

Другим объяснением существования стабилизированных электронов в некоторых твердофазных матрицах может служить теория [6, 7], согласно которой разупорядоченность кристаллической структуры матрицы является причиной возникновения локализованных состояний (локализация Андерсона). Это объяснение согласуется с тем, что способность полимера стабилизировать электроны возрастает при увеличении степени кристалличности [2]. В аморфных полимерах электроны либо вообще не стабилизируются, либо стабилизируются с очень низким выходом. Это означает, что центры, около которых стабилизируются электроны, расположены в кристаллических областях полимера, характеризующихся значительной разупорядоченностью структуры. В низкомолекулярных веществах, наоборот, способность матрицы стабилизировать электроны с ростом кристалличности уменьшается [8]. Это можно объяснить тем, что

низкомолекулярные кристаллы характеризуются большей упорядоченностью структуры, чем кристаллические области в полимерах. Поэтому в идеальных низкомолекулярных кристаллах, согласно теории [6], электроны вообще не стабилизируются, а возникновение беспорядка структуры предопределяет возможность их стабилизации.

В работе [2] приведены результаты кинетических исследований гибели стабилизированных электронов в ПЭ в интервале температур 77–127 К. Образцы линейного ПЭ Марлекс-6050 облучали  $\gamma$ -квантами в темноте при 77 К. Число стабилизированных в образце электронов определяли по интенсивности узкой синглетной линии в спектре ЭПР полиэтилена. Исследовали изотермическую кинетику гибели стабилизированных электронов при температурах  $T_i = 77 + 10(i-1)$  К, где  $i=1, 2, \dots, 6$ . Наблюдаемые кинетические кривые имеют «ступенчатый» характер и удовлетворительно описываются зависимостью

$$n(t) = n_\infty + (n_0 - n_\infty)e^{-Kt}, \quad (1)$$

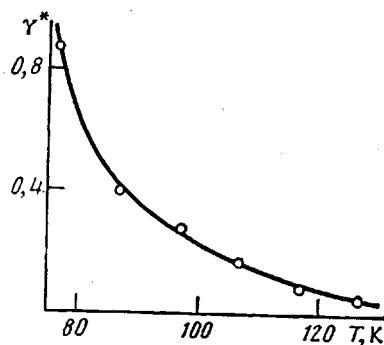


Рис. 1. Кривая размораживания гибели стабилизированных электронов

где  $n(t)$  — концентрация стабилизированных электронов в момент времени  $t$ ;  $n_0 = n(0)$  — начальная концентрация;  $n_\infty$  — предельная концентрация электронов, которая устанавливается при длительном хранении образца при постоянной температуре;  $K$  — константа скорости реакции первого порядка. После каждого быстрого повышения температуры на 10 К время отсчитывали заново.

Введем величину

$$\alpha(t) = \frac{n(t) - n_\infty}{n_0}$$

Согласно уравнению (1), эта величина удовлетворяет равенству

$$\ln \alpha = -Kt + \ln(1-y), \quad (2)$$

где  $y = n_\infty/n_0$  — глубина реакции.

Из равенства (2) следует, что экспериментальные кинетические кривые спрятываются в координатах  $\ln \alpha - t$ . Вычисленные по углам наклона этих прямых значения константы  $K$  для разных температур приведены ниже.

| T, K<br>$K \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ | 77  | 87  | 97  | 107 | 117 | 127 |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                       | 4,0 | 4,5 | 5,5 | 5,8 | 5,7 | 6,5 |

Абсолютная ошибка определения значений  $K$  составляет  $\sim 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . На рис. 1 показана кривая размораживания гибели стабилизированных электронов, т. е. температурная зависимость предельной концентрации  $n_\infty$ , деленной на начальную концентрацию  $e_i^-$  при 77 К

$$y^*(T) = \frac{n_\infty(T)}{n_0(T=77 \text{ K})}$$

В работе [9] было высказано предположение, что свободные радикалы — эффективные ловушки электронов. Это предположение подтверждено экспериментальными исследованиями [2, 10–13]. Следуя этим работам, будем считать, что стабилизированные электроны гибнут в ходе бимолекулярной реакции



Наиболее распространенным объяснением «ступенчатого» характера кинетики многих твердофазных реакций является полихроматическая модель [14, 15]. В работе [16] предложена кинетическая теория бимолекулярных реакций в конденсированных средах, объясняющая различные отклонения кинетики этих реакций от законов первого или второго порядка

ка. Предполагается, что стабилизированная в матрице частица совершает микродиффузионные движения в некоторой ограниченной области пространства. Размеры этой области увеличиваются с температурой. Именно пространственная ограниченность движений частиц в матрице является, по-видимому, основной причиной ступенчатости кинетики некоторых бимолекулярных реакций в твердых телах [17].

Согласно теории [16], кинетика реакции (3) описывается системой уравнений

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = - \int_V F(n_e n_R - g) dV_R, \quad \frac{\partial n_R}{\partial t} = - \int_V F(n_e n_R - g) dV_e, \quad \frac{\partial g}{\partial t} = F(n_e n_R - g), \quad (4)$$

где  $n_e = n_e(\mathbf{r}_e, t)$  и  $n_R = n_R(\mathbf{r}_R, t)$  — концентрации центров, около которых локализованы электроны  $e^-$  и свободные радикалы  $R^\cdot$  соответственно;  $g = g(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_R, t)$  — корреляционная функция, характеризующая распределение центров стабилизации по расстояниям между ними;  $F = F(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_R, t)$  — вероятность реакции за единицу времени электрона  $e^-$  и радикала  $R^\cdot$ , центры стабилизации которых находятся в точках  $\mathbf{r}_e$  и  $\mathbf{r}_R$ ;  $V$  — объем матрицы.

Предположим, что стабилизированные электроны и свободные радикалы распределены равномерно по объему матрицы, т. е. будем считать, что  $n_e = n_e(t)$ ,  $n_R = n_R(t)$ ,  $g = g(\mathbf{r}, t)$  и  $F = F(\mathbf{r}, t)$ , где  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_R$ . Введем упрощенную зависимость вероятности реакции от вектора  $\mathbf{r}$

$$F(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} \frac{k}{v} & \text{при } \mathbf{r} \in G \\ 0 & \text{при } \mathbf{r} \notin G, \end{cases}$$

где  $v$  — объем области  $G$ ,  $k$  — бимолекулярная константа скорости реакции.

В этом случае система (4) сводится к одному уравнению [16]

$$\frac{dn}{dt} = -k(n^2 + bn - a), \quad (5)$$

где  $n = n_e(t)$ ,  $a = n_e(1 + [R^\cdot]v_0)/v$ ,  $b = [R^\cdot] - n_0 + 1/v$ ;  $n_0$ ,  $[R^\cdot] = n_R(0)$ ,  $v_0$  — значения, соответствующие начальному моменту времени  $t=0$ .

Величины  $k$  и  $v$  зависят от времени и температуры. Зависимость  $k$  и  $v$  от времени при постоянной температуре определяет нестационарность изотермической реакции на начальном участке. За пределами нестационарного (ускоренного) начального участка, когда  $k$  и  $v$  принимают установившиеся и соответствующие данной температуре значения, решение уравнения (5) имеет вид (1) при условии, что концентрация электронов  $e^-$  существенно меньше концентрации радикалов:

$$n \ll [R^\cdot] \quad (6)$$

При этом константа  $K$  определяется формулой [17]

$$K = \frac{k[R^\cdot](1+v)}{1-\gamma+v}, \quad (7)$$

где  $v = v_0[R^\cdot]$ .

Зависимость между значением  $v$  объема области  $G$  при данной температуре  $T$  и стационарным значением концентрации  $n_\infty$  может быть найдена, если приравнять нулю правую часть уравнения (5). Учитывая неравенство (6), придем к формуле

$$v[R^\cdot] = \frac{1-\gamma+v}{\gamma} \quad (8)$$

Пусть  $i=1, 2, \dots, 6$  — номер изотермической кинетической кривой гибели стабилизированных электронов в ПЭ [2]. Для каждой кривой определены значения  $K_i$ ,  $\gamma_i^* = n_{\infty i}/n_0$ , и  $\gamma_i = n_{\infty i}/n_{e i}$  (рис. 1). Очевидно, что

$$\gamma_i^* = \gamma_i \gamma_{i-1}, \quad (9)$$

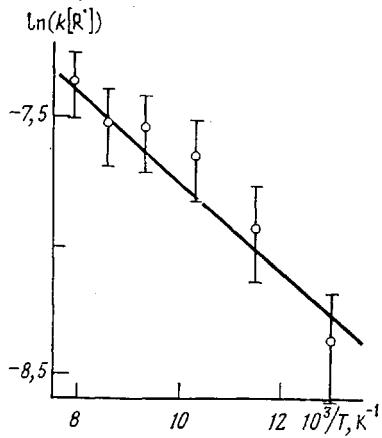


Рис. 2

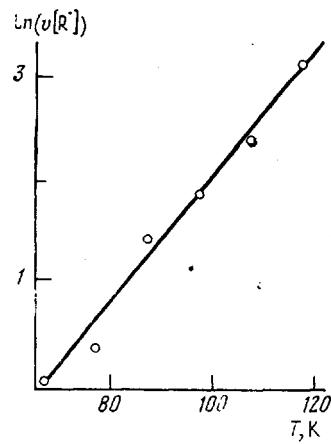


Рис. 3

Рис. 2. Аррениусовская зависимость константы скорости гибели стабилизированных электронов при захвате их свободными радикалами

Рис. 3. Зависимость  $\ln(v[R'])$  от температуры

так как  $n_{i-1} = n_\infty$ . Преобразуем формулу (7) к виду

$$k_i[R'] = \frac{1-\gamma_i+v_i}{1+v_i} K_i, \quad (10)$$

где  $v_i = v_{0i} [R']$ .

Начальный объем  $v_{0i}$  для  $i$ -й кривой равен объему  $v_{i-1} = v(T_{i-1})$ . Учитывая это, параметр  $\gamma_i$  можно вычислить по формуле (8)

$$v_i = v_{i-1}[R'] = \frac{1-\gamma_{i-1}+v_{i-1}}{\gamma_{i-1}}, \quad (11)$$

где  $i \geq 2$ . Рекуррентное соотношение (11) вместе с равенством (9) приводит к выражению

$$v_i = \frac{1-\gamma_{i-1}+v_{i-1}}{\gamma_{i-1}} \quad (12)$$

Формулы (10) и (12) позволяют установить температурные зависимости константы скорости  $k=k(T)$  и объема  $v=v(T)$  по результатам кинетических измерений. Эти зависимости приведены на рис. 2 и 3. Параметр  $v_i$  положили равным единице. При этом условии все точки на рис. 2 в пределах ошибок измерений удовлетворительно ложатся на прямую в аррениусовых координатах  $\ln(k[R']) - 1/T$ , а на рис. 3 — в координатах  $\ln(v[R']) - T$ . При  $v_i \ll 1$  две точки, соответствующие температурам 77 и 87 К, на рис. 2 и 3 «опускаются глубоко вниз», тогда как другие точки практически не меняют своего положения. Прямая на рис. 2 свидетельствует о справедливости закона Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/k_B T}.$$

Определенная по наклону прямой энергия активации  $E=1,5 \pm 0,3$  кДж/моль ( $0,36 \pm 0,07$  ккал/моль). Образцы ПЭ облучали  $\gamma$ -квантами до дозы  $1,1 \cdot 10^{19}$  эВ/г [2], при которой концентрации стабилизированных электронов  $3 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ , а концентрация радикалов  $[R'] = 3 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ . Эти значения удовлетворяют неравенству (6). Аррениусовская прямая (рис. 2) отсекает на оси ординат отрезок  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$ . Разделив это значение на концентрацию радикалов, найдем, что предэкспоненциальный множитель  $k_0 \sim 10^{-20}$  см $^3 \cdot$ с $^{-1}$ . Прямая на рис. 3 приводит к зависимости

$$v(T) \sim e^{T/T^*}.$$

где характеристическая температура  $T^*=16$  К. При этом температуре 70 К соответствует объем  $\sim 3 \cdot 10^{-18}$  см<sup>3</sup>, а при 120 К объем  $v \approx 8 \cdot 10^{-17}$  см<sup>3</sup>. Если предположить, что область  $G$  сферическая, то ее радиус при 70 К будет равен 90 Å, а при 120 К — 270 Å.

Расчетные формулы (10) и (12) выведены из кинетических уравнений (4) в предположении, что матрица в среднем однородна. Из этого следует, что вероятность реакции зависит только от взаимного расположения центров стабилизации рассматриваемой пары электрон — радикал и не зависит от того, где эта пара находится. Аморфно-кристаллический ПЭ не является такой однородной системой.

Следуя работе [2], предположим, что электроны стабилизируются только в кристаллических областях полимера. При этом развитая в данной работе методика может быть использована для расчета кинетических параметров гибели стабилизованных электронов в аморфно-кристаллическом ПЭ (степень кристалличности 82%), если размеры кристаллических областей велики по сравнению с размерами области  $G$  стабилизации электрона:  $V_{kp} \gg v$ , здесь  $V_{kp}$  — объем кристаллита. Это неравенство в данном случае очевидно выполняется, так как размеры кристаллитов равны сотням и даже тысячам Å [18], а радиус области  $G$ , согласно приведенным выше оценкам, составляет 90—270 Å.

Относительную погрешность применения расчетных формул (10) и (12), обусловленную конечностью размеров кристаллитов, можно оценить величиной  $v/V_{kp}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Уильямс Ф. В кн.: Радиационная химия макромолекул/Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978, с. 11.
2. Кейзер Р. М., Тэуи К., Уильямс Ф. В кн.: Радиационная химия макромолекул/Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978, с. 135.
3. Dye J. L., De Backer M. G., Dorfman L. M. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, № 12, p. 6251.
4. Jortner J. Radiation Res. Suppl., 1964, v. 4, № 1, p. 24.
5. Copeland D. A., Kestner N. R., Jortner J. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, № 3, p. 1189.
6. Anderson P. W. Phys. Rev., 1958, v. 109, № 5, p. 1492.
7. Андерсон Ф. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 1, с. 19.
8. Lin J., Tsuji K., Williams F. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 11, p. 2766.
9. Тальрозе В. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1959, № 2, с. 369.
10. Никольский В. Г., Точин В. А., Бубен Н. Я. Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 8, с. 2248.
11. Алфимов М. В., Никольский В. Г., Бубен Н. Я. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 2, с. 268.
12. Франкевич Е. Л. Успехи химии, 1966, т. 35, № 7, с. 1161.
13. Shirota M., Willard J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 8, p. 2184.
14. Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 6, с. 1020; 1965, т. 6, № 1, с. 48.
15. Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 6, с. 1367.
16. Бондарев В. В. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 2, с. 334.
17. Бондарев В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1901.
18. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, т. 1.

Московский авиационный институт  
им. Серго Орджоникидзе

Поступила в редакцию  
1.V.1984

#### KINETICS OF DISAPPEARANCE OF STABILIZED ELECTRONS IN POLYETHYLENE

*Bondarev B. V.*

#### S u m m a r y

The literature kinetic curves of isothermal disappearance of stabilized electrons in polyethylene are discussed from the view-point of the correlation theory of kinetics of bimolecular reactions in condensed media proposed by the author. The conclusions of the theory coincide with results of kinetic measurements with assumption about the disappearance of stabilized electrons following the bimolecular reaction  $R^+ + e^- \rightarrow R^-$ . The treatment of experimental kinetic curves with equations of the correlation theory results in the Arrhenius law for the bimolecular rate constant and exponential dependence on the temperature of the volume characterizing mobility of particles in the solid matrix at low temperatures.