

ПРОВЕРКА ПРИМЕНИМОСТИ ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ К ОПИСАНИЮ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МАКРОРАДИКАЛОВ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Багрянский В. А., Толкачев В. А.

Кинетика твердофазных химических реакций, как правило, имеет аномально затянутый временной характер. Для описания этого широкое распространение получило представление о полихроматичности твердофазных реакций. Под этим термином подразумевается возможность разбиения реагирующих частиц на ансамбли, в каждом из которых кинетика процесса описывается нормальным кинетическим законом, но со своей константой скорости. При этом кинетический закон представляется в виде суперпозиции нормальных кинетических законов в ансамблях [1]. Очевидно, что сама по себе возможность разложения аномально затянутой временной функции в спектр «нормальных» функций не является подтверждением гипотезы о наличии реакционных ансамблей. Тем не менее полихроматический подход применяли для анализа большого количества реакций в разных системах [1, 2].

Для бимолекулярных реакций, в которых количество одного из реагентов существенно превышает количество второго, допустима проверка полихроматической гипотезы. Смысль ее в том, что в образцах с различной концентрацией избыточного реагента характерные времена реакционного превращения в предполагаемых ансамблях меняются обратно пропорционально этой концентрации, а значит, и полное количество исчезающего реагента достигнет заданной глубины превращения за время, обратно пропорциональное этой концентрации. Будем называть это свойство полихроматической кинетики концентрационно-временным подобием. Попытки экспериментальной проверки выполнения этого критерия для реакций в низкомолекулярных стеклообразных матрицах [3, 4] показали невозможность их описания полихроматической моделью. Известен лишь один пример выполнения концентрационно-временного подобия — это реакция отрыва атома водорода метильными радикалами от молекул матрицы в монокристалле ацетата натрия смешанного изотопного состава [5].

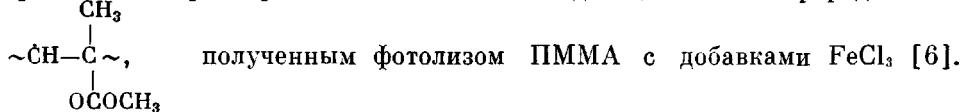
Большинство кинетических исследований, в которых применяли полихроматический подход, относится к реакциям в твердых полимерах. По этой причине представляет интерес проверка описанного выше способом применимости этого подхода для реакций в полимерной матрице. Это и является целью настоящей работы. Для исследования выбрана реакция присоединения молекулярного кислорода к макрорадикалам в атактическом ПММА.

Использовали промышленный ПММА с $\bar{M}_n = (6,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$. Образцы в виде пленок 20–30 мкм готовили, высушивая на стекле раствор полимера в ДХЭ. Полоски пленок размером 20×100 мм, скрученные в цилиндр, помещали в кварцевые ампулы. Для насыщения кислородом ампулу подсоединяли к баллону с осущенным газом и выдерживали при 20° не менее 10 ч. Перед отсоединением образец замораживали до 77 К. Генерацию радикалов в насыщенных кислородом образцах проводили при 77 К γ-облучением (мощность дозы 1 Мрад/ч) с последующей «отсветкой» лампой ДРШ-500 через светофильтр BC-6 ($\lambda > 280$ нм). Идентификацию радикалов и измерение их количества проводили при 77 К по спектрам ЭПР. Реакцию осуществляли в термостабилизированной струе азота (с точностью 0,3 К) вне резонатора ЭПР спектрометра.

В предварительных экспериментах проверена справедливость закона Генри и определена растворимость кислорода в полимере. Для этого насыщенный газом замороженный образец вакуумировали и затем размораживали до комнатной температуры в калиброванный объем для определения давления выделившегося газа. Определенное таким способом количество растворившегося в пленке кислорода ли-

нейно зависит от давления насыщения в рассмотренном диапазоне 1–16 атм, растворимость равна $(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Спектр ЭПР γ -облученного в диапазоне доз 0,1–0,5 Мрад с последующей отсветкой образца содержит интенсивный дублет (рис. 1, а), по спектральным параметрам полностью совпадающий с макрорадикалом



Кроме дублета в начальном спектре присутствует некоторое количество асимметричного синглета, характерного для перекисного радикала, а также триплета с расщеплением ~ 22 Э. В γ -облученном неотсвеченном образце присутствуют и другие компоненты, исчезающие под светом.

Длительное хранение при 77 К такого образца не приводит к каким-либо спектральным изменениям. Спектры предварительно дегазированных

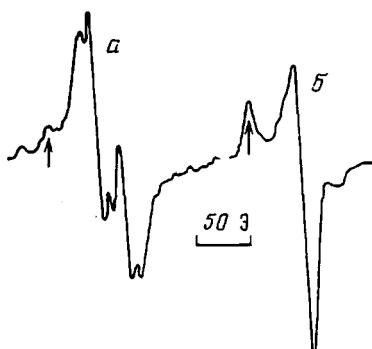


Рис. 1. Спектры ЭПР при 77 К: а – насыщенный кислородом при 10 атм облученный образец ПММА; б – тот же образец после отжига 35 мин при 130 К (усиление в 3 раза больше, чем в случае а). Стрелки соответствуют точкам с одним значением поля

облученных образцов также неизменны и при более высоких температурах 110–130 К. В то же время при температурах 110–130 К в насыщенных кислородом образцах наблюдается изменение спектров со временем – интенсивность дублета уменьшается, а интенсивность линий перекисного радикала растет (рис. 1, б). Наблюданная при этом неизменность количества парамагнитных центров и линейная зависимость высоты линии дублета от высоты линии перекисного радикала свидетельствуют о том, что макрорадикалы количественно переходят в перекисные по реакции



и оправдывают возможность измерения глубины превращения по высоте линии радикала-дублета $\dot{\text{R}}$ [7]. Отметим, что кинетика реакции (1) исследовалась ранее разными авторами как в полимерных [1], так и в низкомолекулярных [4] матрицах.

Кинетические измерения проводили в условиях не менее чем 10-кратного избытка количества растворенного кислорода по отношению к количеству парамагнитных центров; это условие обеспечивали, подбирая дозу γ -облучения.

При выбранном соотношении концентраций реагентов реакция псевдомономолекулярна и «нормальным» кинетическим законом является экспоненциальный по времени. В нашем случае, как и в большинстве твердофазных реакций, скорость реакции резко замедляется по сравнению с экспоненциальным законом. Если это замедление имеет полихроматическую природу, то кинетические кривые должны обладать концентрационно-временным подобием. Иными словами, коль скоро время превращения на заданную глубину обратно пропорционально концентрации кислорода, глубина превращения в реакции однозначно определяется произведением этой концентрации на время реакции.

На рис. 2 демонстрируется выполнение этого условия для изучаемой реакции при температурах 110 и 120 К. По оси абсцисс отложено не само произведение концентрации кислорода на время, а это произведение в некоторой дробной степени; при такой трансформации совпадение кинетических кривых демонстрируется более наглядно. Таким образом, в диапазоне концентраций кислорода $(1,35-7,2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ кинетика исчезнове-

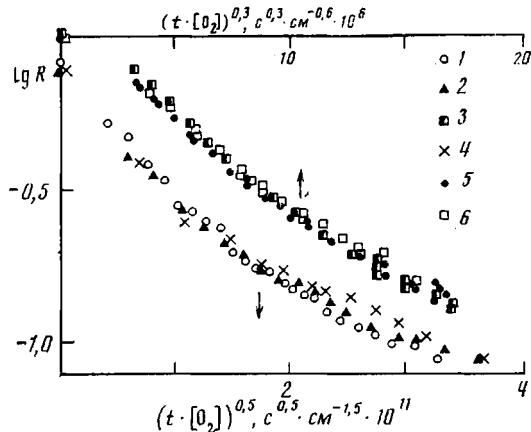


Рис. 2. Кинетика реакции для образцов с различной концентрацией кислорода при 110 (3, 5, 6) и 120 К (1, 2, 4). Давление насыщения 3 (1), 6 (2), 8 (3), 9 (4), 10,3 (5) и 16 атм (6). Данные для $T=120$ К сдвинуты вниз на 0,1 деления

ния по реакции (1) малого по сравнению с этим значением количества макрорадикалов удовлетворительно описывается полихроматической моделью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль И. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982.
2. Лебедев Я. С. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 6. С. 1367.
3. Заскульников В. М., Толкачев В. А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 263.
4. Толкачев В. А. // Хим. физика. 1983. № 4. С. 511.
5. Syutkin V. M., Tolkatchev V. A. // React. Kinet. Catal. Letters. 1985. V. 29. № 2. P. 417.
6. Давыдов Е. Я., Парижский Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. С. 1504.
7. Stepanov A. A., Tkatchenko V. A., Bol'shakov B. V., Tolkatchev V. A. // Intern. J. Chem. Kinet. 1978. V. 10. P. 637.

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР

Поступила в редакцию
26.XII.1986