

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541(515+64+127):542.943

СВЯЗЬ РАЗМЕРА НЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С КИНЕТИКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МАКРОРАДИКАЛОВ В НЕМ

Багрянский В. А., Соколов А. П., Толкачев В. А.

Проведена экспериментальная проверка ранее высказанных теоретических соображений о существовании двух предельных кинетических режимов реакции окисления макрорадикалов в ПММА, границы которых зависят от концентрации кислорода. Полученные результаты использованы для оценки размеров упорядоченных микрообластей.

Кинетика элементарных химических реакций в стеклах, как правило, существенно отличается от жидкофазной кинетики. Это выражается в том, что скорость реакции замедляется по ходу процесса гораздо резче, чем того требуют классические, применимые для жидкости, кинетические законы. Будем называть это свойство твердофазных реакций заторможенностью. Для стеклообразного состояния заторможенность может быть следствием любой из двух его особенностей: микронеоднородности и наличия релаксационных процессов, скорость которых соизмерима со скоростью реакции.

Попытки построения кинетических моделей для таких систем в той или иной форме используют эти соображения. К примеру, полихроматическая модель [1] применима к случаям, в которых неоднородность структуры разбивает реагирующие частицы на ансамбли. В каждом из ансамблей реакция идет по нормальному кинетическому закону, но со своей константой скорости. Другой подход, примененный к бимолекулярным реакциям в ряде низкомолекулярных органических стекол [2], демонстрирует кинетическую эквивалентность частиц, но при этом константа скорости уменьшается со временем. Вносит ли вклад в такую кинетику неоднородность матрицы, пока неясно, однако установлено, что зависящая от времени константа скорости чувствительна к релаксационным процессам.

Таким образом, опираясь на известные экспериментальные данные можно заключить, что для разных стекол заторможенность кинетики реакции в них может формироваться либо неоднородностью структуры стекла, либо его релаксационными свойствами, либо тем и другим одновременно. Для выяснения причин заторможенности в каждом конкретном случае необходимо сопоставление кинетических данных со структурными и релаксационными характеристиками матрицы.

В работе [3] показано, что при 110 и 120 К кинетика реакции присоединения кислорода к макрорадикалу



в аморфном ПММА при условии избытка кислорода по отношению к количеству радикалов удовлетворительно описывается полихроматической моделью. Этот вывод сделан на основании анализа зависимости кинетики реакции от концентрации кислорода в диапазоне изменения последней $(1,35-7,2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Реакцию (1) в твердых полимерах считают диффузионно-контролируемой, а ее заторможенность связывают с пространственно неоднородной диффузией кислорода [1, 4].

Если принять эту гипотезу, игнорирующую влияние подвижности радикалов, а также влияние каких-либо релаксационных процессов на кинетику, то для реакции (1) можно воспользоваться результатами теоретического рассмотрения [5]. В работе [5] показано, что в зависимости от концентрации кислорода $[O_2]$ полихроматическое описание применимо к реакции в двух предельных режимах. Качественные критерии попадания в тот или другой режим выглядят как $[O_2]l^3 \gg 1$ (А) и $[O_2]l^3 \ll 1$ (Б), где l — характерный пространственный размер упорядоченных микрообластей. При этом в режиме Б ширина распределения по константам скоростей меньше, чем в режиме А. Физическая природа этого явления состоит в следующем. При очень высокой концентрации кислорода радикал, стабилизировавшийся в какой-либо зоне микронеоднородности, с подавляющей вероятностью прореагирует с той молекулой кислорода, которая в момент начала реакции находилась в этой же зоне. Значит, в режиме А гибель каждого радикала проходит в квазиоднородных условиях и распределением по константам скоростей является распределение по значениям $4\pi\rho D_i$ (ρ — расстояние наименьшего сближения реагентов, D_i — значения коэффициентов диффузии в местах локализации радикалов).

При более низкой, промежуточной по отношению к режимам А и Б, концентрации кислорода заметный вклад в вероятность гибели дают молекулы кислорода из соседних зон, делая эту вероятность зависящей от времени, что в свою очередь влечет за собой неприменимость полихроматического описания. При еще более низкой концентрации, удовлетворяющей соотношению Б, реакция достигнет заметной глубины превращения за время, достаточное для исчезновения нестационарной части диффузионного потока реагентов друг к другу. Гибель каждого радикала вновь можно будет описывать независящей от времени вероятностью, но уже отличной от таковой в квазиоднородном случае А. Это приведет к справедливости полихроматического описания и здесь, но с другим, менее широким по отношению к режиму А, распределением по константам скоростей. Такое обужение связано с частичным усреднением транспортных свойств подвижных частиц в режиме сильного перемешивания Б.

Таким образом, если сделанные выше предположения относительно природы заторможенности верны, можно надеяться обнаружить для реакции (1) в ПММА и второй диапазон полихроматичности. При этом значение концентрации кислорода в переходной области даст оценку размера упорядоченных микрообластей, которую можно сравнить со структурными данными. Экспериментальная проверка приведенных выше предположений и является целью настоящей работы.

Использовали промышленный ПММА марки ЛСО (без пластификатора) с $M_w = (6,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$. Образцы представляли собой пленки толщиной 20–30 мкм, отлитые из раствора полимера в ДХ. Методика насыщения кислородом, способ генерации радикалов и их идентификация, проверка того, что за реакционные превращения ответственна именно реакция (1) и способ измерения ее глубины описаны в работе [3]. Там же проверена выполнимость закона Генри и определена растворимость кислорода в ПММА.

Спектры комбинационного рассеяния света измеряли в геометрии 90°-ного рассеяния. Использовали спектрофотометр ДФС-24 с охлаждаемым фотоприемником ФЭУ-79, спектральная ширина щелей прибора составляла 0,5 см⁻¹, длина волны возбуждения 676 нм. Исследовали рассеяние с поляризациями (⊥⊥) и (||||), когда вектор поля возбуждающей волны перпендикулярен, либо параллелен, а рассеянной — перпендикулярен плоскости рассеяния. Ряд одинаковых дисков диаметром 8 мм, вырезанных из пленки полимера, укладывали в стопку толщиной ~1 мм, возбуждающий свет направляли в торцы дисков такого образца. Спектры комбинационного рассеяния получали при комнатной температуре.

Реакцию (1) изучали при 120 К при начальном количестве радикалов в каждом образце много меньшем количества растворенного кислорода. Концентрацию кислорода варьировали в диапазоне $(0,1 - 5,5) \cdot 10^{19}$ см⁻³. Ранее в работе [3] применимость полихроматического описания для части этого интервала проверили по совпадению кинетических кривых в анаморфозах $\lg[\dot{R}] ([O_2]t)$, где t — время реакции. Расширение диапазона в сторону понижения концентрации кислорода приводит к отклонению от такого совпадения (рис. 1), что свидетельствует о невозможности описаний

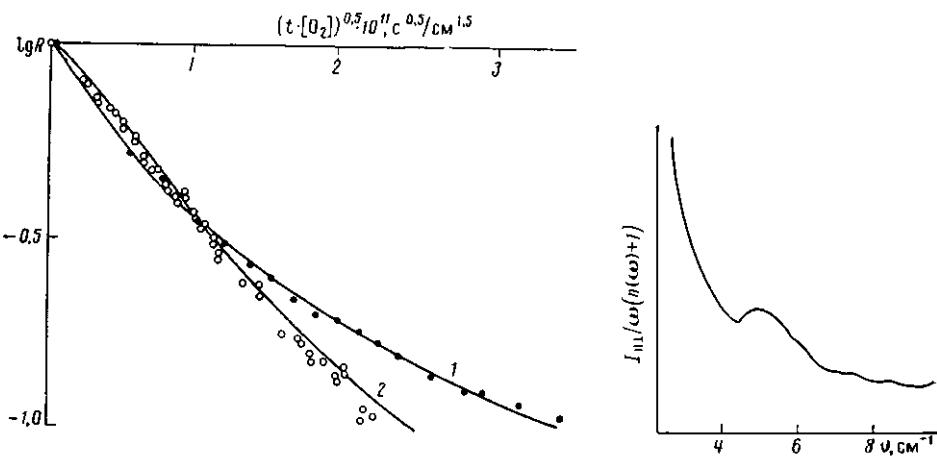


Рис. 1

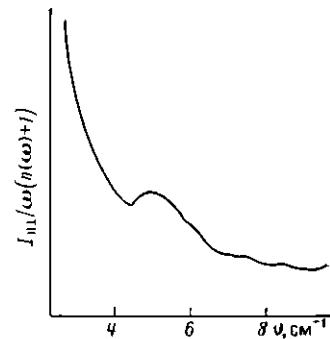


Рис. 3

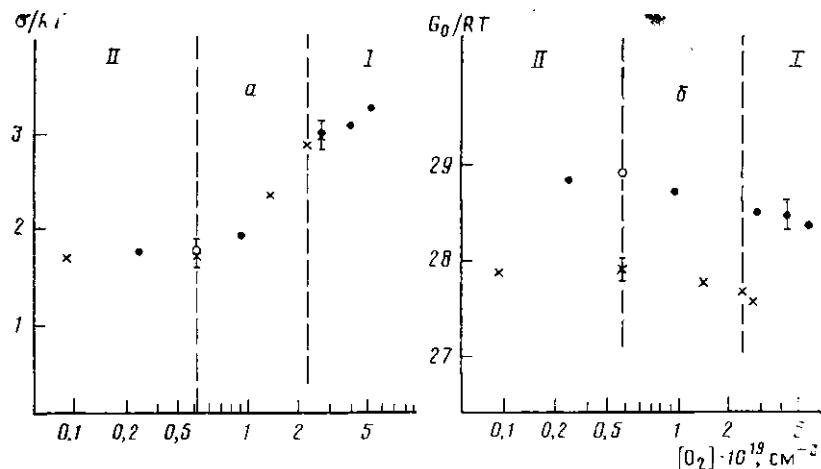


Рис. 2

Рис. 1. Нарушение критерия полихроматичности при расширении концентрационного диапазона. $[O_2] \cdot 10^{-19} = 2,7$ (1) и $0,45 \text{ см}^{-3}$ (2)

Рис. 2. Зависимость параметров распределения σ (а) и G_0 (б) по константам скоростей от концентрации кислорода (приведены к безразмерной форме с помощью фактора RT). Два типа точек соответствуют двум сериям измерений (разные пленки). Светлые точки — смесь кислорода с азотом. Указана экспериментальная ошибка

Рис. 3. Низкочастотная область спектра комбинационного рассеяния. Интенсивность рассеянного света нормирована на функцию частоты, где $n(\omega)$ — распределение Бозе — Эйнштейна

всей совокупности данных единым распределением по константам скоростей. Для анализа этого явления предпринята следующая обработка. Распределение по константам скоростей в ансамблях моделировали нормальным (гауссовым) распределением по свободным энергиям активации констант. При этом полихроматическая кинетика аппроксимируется законом

$$\frac{[\dot{R}]}{[\dot{R}_0]} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int \exp \left[-\frac{(G-G_0)^2}{2\sigma^2} - p \exp \left(-\frac{G}{RT} \right) [O_2] t \right] dG, \quad (2)$$

где p — предэкспонента бимолекулярной константы скорости, T — температура, G_0 — наиболее вероятное значение свободной энергии, σ — дисперсия (ширина распределения). Аппроксимация (2) удовлетворительно описывает кинетику ряда мономолекулярных реакций в стеклах, в том числе и в ПММА [6].

Значения параметров G_0 и σ для каждой кинетики определяли по методу наименьших квадратов. Предэкспоненту принимали равной 1,5.

$\cdot 10^{-10}$ см³/с. Производство этого выбора, как видно из формулы (2), вносит систематическую ошибку в определение только параметра G_0 , что непрincipиально для дальнейших выводов. Формула (2) достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальные данные (кривые на рис. 1), причем несколько лучше чем традиционная прямоугольная форма распределения по энергиям активации. При такой обработке критерием применимости полихроматического описания для некоторого интервала концентраций кислорода является неизменность формально определенных параметров G_0 и σ внутри этого интервала.

Значения параметра ширины σ при фиксированной концентрации кислорода в разных образцах воспроизводятся достаточно хорошо. В то же время значения параметра G_0 существенно зависят от истории образца; воспроизводимых значений удалось достичь только для образцов, вырезанных из листа пленки одного и того же отлива и при относительно небольшом временном интервале между измерениями (несколько дней при «возрасте» пленки > 1 мес).

На рис. 2 приведены значения σ и G_0 при разных концентрациях кислорода для двух серий измерений (пленки разных отливов). Видно, что примененная здесь обработка позволяет усмотреть небольшое изменение параметров G_0 и σ внутри исследованного ранее интервала концентраций, в котором возможность полихроматического описания тестировали менее точно — по визуальному совпадению кинетических кривых [3]. Можно выделить интервал концентраций $(2,7-5,5) \cdot 10^{19}$ см⁻³, внутри которого σ имеет тенденцию к выходу на постоянное значение при росте концентрации кислорода, изменение этого параметра не превышает ошибки эксперимента. Назовем его интервалом I. Можно предположить, что справа от интервала полихроматическое описание применимо, и параметры распределения не слишком сильно отличаются от значений G_0 и σ в I. Интервалом II назовем диапазон концентраций $(0,1-0,5) \cdot 10^{19}$ см⁻³, внутри которого применимость полихроматического описания не вызывает сомнений (рис. 2).

Для проверки, не связана ли зависимость G_0 и σ от концентрации кислорода с влиянием газа на структуру полимера, был приготовлен образец с $0,45 \cdot 10^{19}$ см⁻³ кислорода и $1,8 \cdot 10^{19}$ см⁻³ азота. Значения параметров распределения совпадают с подобными параметрами для образцов без растворенного азота, что отвергает такую гипотезу. Это согласуется с имеющимися сейчас представлениями о возможности влияния растворенных газов на структуру полимера [7].

Полученные результаты полностью соответствуют предсказанному в работе [5] поведению изучаемой реакции, если причиной заторможенности является неоднородность матрицы для диффузии кислорода; характерны два различных по параметрам распределения интервала применимости полихроматической модели, причем низкоконцентрационный интервал II имеет меньшую ширину распределения по константам скоростей.

Как отмечалось выше, значение концентрации кислорода в промежуточной области дает оценку размера упорядоченных микрообластей структуры полимера. Анализ приведенных результатов (рис. 2) дает величину 49 ± 9 Å. Из рис. 2 видно, что принципиально возможное расширение диапазона в сторону увеличения концентрации кислорода могло бы отодвинуть эту оценку в сторону нескольких меньших размеров.

Подтверждение выдвинутых предположений относительно природы заторможенности в изучаемой системе может дать сопоставление проделанной выше оценки размера неоднородности со структурными данными. Для этого воспользовались методом комбинационного рассеяния. Теоретически показано [8] и экспериментально подтверждено [9, 10], что причиной появления низкочастотного пика в спектрах стеклообразных образцов является структурная неупорядоченность стекла. Максимальной амплитуды бозонный пик достигает на частоте

$$\nu_{\max} = a \frac{v}{l}, \quad (3)$$

где l — размер упорядоченных микрообластей, v — скорость звука в материале, a — коэффициент порядка единицы, зависящий от типа колебательной моды и геометрической формы неоднородности.

На рис. 3 приведена низкочастотная часть спектра комбинационного рассеяния исследуемого полимера. Виден четко выраженный максимум бозонного пика на частоте $4,9 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$. Этот пик расположен на широком плече, простирающемся до $\nu \sim 80 \text{ см}^{-1}$. Высокая степень деполяризации низкочастотного пика $I_{\parallel\perp}/I_{\perp\perp} \sim 0,5$ позволяет сделать вывод о том, что основной вклад в спектр дают поперечные колебательные моды. Используя значение поперечной скорости звука $v = 1,12 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ [11] и $a = 0,7 - 0,85$ [9], из формулы (3) получаем размер упорядоченных микрообластей $l = (59 \pm 9) \text{ \AA}$. Оценка перекрывается со сделанной выше на основании кинетических данных и согласуется с данными других методов, использовавшихся для оценки параметров структуры аморфных полимеров [12].

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что в изученном полимере заторможенность реакции (1) определяется структурной неоднородностью матрицы, приводящей к дисперсии локальных значений коэффициентов диффузии. Как и предсказывает теоретическое рассмотрение [5], возможность полихроматического описания кинетики существенно зависит от размера упорядоченных микрообластей и концентрации подвижного реагента.

Проявление неоднородности возможно и в дисперсии локальных значений растворимости кислорода, что формально может привести к полихроматическому описанию. Однако основной вклад в распределение по константам скоростей, по-видимому, дает разброс в коэффициентах диффузии, значения которых экспоненциально зависят от свободного объема, в то время как растворимость линейно зависит от него [13].

Не исключено, что при образовании свободного радикала структура матрицы в его локальном окружении нарушается достаточно сильно, чтобы изменить характер движения кислорода в этой области. На такую возможность указывают данные работы [14]. Из наших результатов следует, что этот эффект либо не слишком велик, либо его проявления таковы, что они не нарушают обнаруженных эффектов концентрационного усреднения.

Эксперименты, выполненные на низкомолекулярных стеклах [2], дают основание предположить, что влияние релаксационных процессов на кинетику реакции проявляется в замедлении со временем константы скорости. Легко показать, что при наличии такого влияния на реакцию (1) уменьшение концентрации кислорода приводит к увеличению времени реакции гораздо более резкому, чем линейное по обратному значению концентрации [15]. В нашем же случае при переходе из режима I в режим II имеет место обратное. К примеру, для кинетических кривых, изображенных на рис. 1, уменьшение концентрации кислорода в 6 раз привело к увеличению времени 90%-ного превращения всего в 3 раза. Таким образом, в отличие от упомянутых ранее низкомолекулярных стекол, здесь релаксационные процессы не вносят вклад в кинетику реакции. Такое отличие, по-видимому, является естественным, поскольку в случае полимера реакция (1) идет с заметной скоростью при температуре, гораздо дальнее отстоящей от температуры стеклования T_c , чем та же реакция в низкомолекулярных стеклах. Так, использованная в настоящей работе температура реакции составляла $0,3 T_c$ [16], в то время как для метанольного стекла, например, реакция идет с той же скоростью при температуре $0,7 T_c$ [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. С. 54; Лебедев Я. С. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 6. С. 1367.
2. Толкачев В. А. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 4. С. 511.
3. Багрянский В. А., Толкачев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 909.
4. Радиг В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1899.
5. Багрянский В. А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1429.

6. Richert A., Elshner A. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1986. V. 149. P. 63.
7. Рейтлигер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 49.
8. Martin A. J., Brenig W. // Phys. Stat. Sol. b. 1974. V. 64. P. 163.
9. Duval E., Boukenter A., Champagnon B. // Phys. Rev. Letters. 1986. V. 56. P. 2052.
10. Malinovsky V. K., Sokolov A. P. // Sol. Stat. Commun. 1986. V. 57. P. 757.
11. Таблицы физических величин/Под ред. Кикоина И. К. М., 1976. С. 86.
12. Лебедев В. П. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 127.
13. Бэррер Р. М. Диффузия в твердых телах. М., 1948. 504 с.
14. Западинский Е. Й., Толкачев В. А. // Химия высоких энергий (в печати).
15. Заскульников В. М., Толкачев В. А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 263.
16. Yoshida H., Kobayashi Y. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 16. P. 907.

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР

Поступила в редакцию
6.V.1987

**THE RELATION OF THE SIZE OF STRUCTURAL HETEROGENEITY
OF POLYMETHYL METHACRYLATE WITH KINETICS OF OXIDATION
OF MACRORADICALS IN IT**

Bagryanskii V. A., Sokolov A. P., Tolkachev V. A.

S u m m a r y

The theoretical concepts about the existence of two limit kinetic regimes of oxidation of macroradicals in PMMA having the boundaries dependent on the oxygen concentration have been experimentally checked. The obtained results are used to evaluate the size of ordered microregions.