

этот расчет является несколько приближенным из-за предположения $D_{\Phi} = \text{const}$, так как выше было показано, что полученное изменение значения D_a хорошо согласуется с увеличением D_{Φ} , что приведет к росту области изменения λ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kramer E. J. Environmental Cracking of Polymers. Develop. Polymer Fract. V. 3. L., 1979. P. 55.
2. Krenz H. A., Ast D. J., Kramer E. J. // Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 2198.
3. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
4. Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 349.
5. Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
6. Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 785.
7. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
8. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 189.
9. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 189.
10. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 218.
11. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2192.
12. Волынский А. Л., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12.
13. Farrar N. R., Kramer E. J. // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 691.
14. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 2149.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21.12.88

УДК 541(127+515+64):542.943

© 1989 В. А. Багрянский, Л. М. Пущаева, В. А. Толкачев

СВЯЗЬ РАЗМЕРА МОЛЕКУЛЫ МАТРИЦЫ С КИНЕТИКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

Изучена кинетика реакции присоединения молекуларного кислорода к радикалам в застеклованных веществах из гомологического ряда мономер – олигомер – полимер (производные ММА). Анализ зависимости скорости реакции от концентрации кислорода указал на применимость модели константы скорости, зависящей от времени, для реакции в мономере и полихроматической модели для реакции в полимере. Для олигомера с $M_n \sim 500$ наблюдается промежуточная, не удовлетворяющая обеим моделям, ситуация. Такое кинетическое поведение объяснено в предложении о влиянии неоднородности структуры стекла на транспорт кислорода. Увеличение размера неоднородности с ростом ММ вещества может приводить к наблюдаемой смене кинетического закона.

Среди проблем кинетики твердофазных химических реакций одной из наиболее существенных является проблема выявления причин их заторможенности, т. е. явления резкого замедления скорости реакции по ходу процесса (эту особенность также иногда называют кинетической остановкой или неэкспоненциальностью). Несмотря на достаточно большое количество работ, выполненных в этом направлении, микроскопическая модель явления до сих пор не построена. Среди возможных причин замедления

скорости твердофазных реакций называют структурную неоднородность твердого тела [1–6], а также релаксационные процессы в матрице [7]. Поскольку прямые исследования этих свойств твердого тела на микроуровне затруднены, важную роль играют эксперименты, в которых кинетика твердофазной реакции изучается параллельно с какими-либо характеристиками, косвенно связанными с этими свойствами.

В настоящей работе проведено изучение кинетики реакции присоединения молекулярного кислорода к радикалам при низких температурах в ряду соединений с разным размером молекул: полимер — олигомер — низкомолекулярное вещество. Интерес к такому исследованию стимулируется тем, что для этой реакции в низкомолекулярных и высокомолекулярных матрицах наблюдаются разные кинетические законы. Так, изучение зависимости скорости реакции от концентрации кислорода в целом ряде низкомолекулярных органических стекол показало применимость подхода, учитывающего зависимость константы скорости от времени [8], тогда как в аморфном полимере адекватной эксперименту [9] оказалась полихроматическая (полихронная) модель [2, 4]. Исследовали ПММА, олигомеры метилметакрилата (ОММА) и гидрированный аналог мономера — метилизобутират (МИБ).

Использовали промышленный ПММА марки ЛСО (не содержащий пластификатора) с $\bar{M}_n = (6,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$ без дополнительной очистки.

Олигомеры ММА получали радикальной полимеризацией, инициированной ДАК в присутствии кобальтового комплекса тетраметилового эфира гематопорфирина IX в качестве катализатора, регулирующего рост полимерной цепи [10]. Катализатор отделяли от ОММА адсорбцией активированным углем в бензольном растворе. Степень полимеризации ОММА определяли по интенсивности сигналов ЯМР протонов, находящихся при концевой двойной связи [11]. Твердый ОММА с $\bar{M}_n = 1740 \pm 500$ использовали в виде мелких стеклообразных хлопьев, получающихся поливом раствора вещества в ДХ.

МИБ синтезировали этирификацией метанола изомасляной кислотой и очищали двукратной перегонкой. Для воспроизводимости стеклования МИБ в него добавляли 1,7 моль/л этилового спирта.

МИБ насыщали кислородом, размешивали в ампуле, в которой с помощью описанной в работе [12] установки устанавливается фиксированное давление газа, после насыщения раствор быстро замораживали жидким азотом. Остальные вещества для насыщения помещали в кварцевые ампулы калиброванного объема, в которые затем с помощью жидкого азота намораживали нужное количество кислорода, запаивали и размораживали. Давление насыщения определяли расчетом. Твердые вещества предварительно измельчали до размеров кусочков не более 1 мм. В случае ОММА с $\bar{M}_n = 520 \pm 100$, представляющего собой вязкую жидкость, ампулу заполняли так, чтобы толщина слоя между пузырьками кислорода не превышала 1 мм. Время насыщения выбрали не менее 60 сут, предварительно проверив, что разница в скоростях окисления радикалов между образцами с 30- и 60-суточным насыщением мала. Это согласуется с временем диффузии кислорода через слой в ~1 мм полимера, рассчитанным на основании данных работы [13].

Растворимость кислорода и выполнение закона Генри проверяли, размораживая насыщенные кислородом образцы в калиброванный объем и измеряя давление выделяющегося газа. Твердые образцы при этом нагревали до 70° для ускорения газоизделия. Значения растворимости приведены ниже.

Вещество	ПММА	ОММА ($\bar{M}_n = 520 \pm 100$)	Раствор 1,7 моль/л C_2H_5OH в МИБ
----------	------	------------------------------------	--

Растворимость при 20°, $10^{18} \text{ атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$4,8 \pm 0,8$	$1,9 \pm 0,4$	$3,8 \pm 1,0$
--	---------------	---------------	---------------

Радикалы получали γ -облучением ^{60}Co с мощностью дозы 0,75 Мрад/ч с последующим фотолизом ртутной лампой ДРШ-500 через стандартный светофильтр БС-7. Идентификацию радикалов и измерение их количества проводили при 77 К по спектрам ЭПР. Дозы облучения подбирали из интервала 0,1–0,4 Мрад так, чтобы количество кислорода в каждом образце не менее чем в 10 раз превышало количество радикалов.

Реакцию осуществляли в термостабилизированной с точностью 0,3 К струе азота.

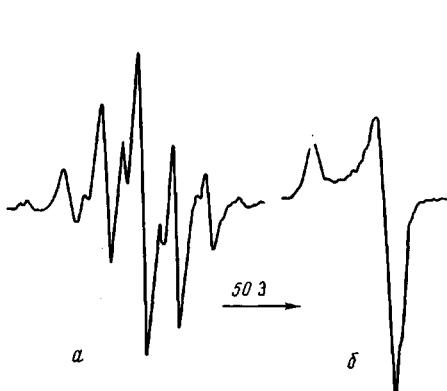


Рис. 1

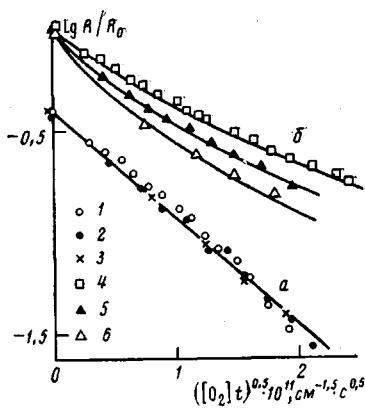


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР метилизобутиратов, облученного при 77 К сразу после γ -облучения (а) и после полного превращения исходных радикалов в RO_2 при 90 К (б)

Рис. 2. Кинетические кривые реакции в полихроматических аноморфозах в ПММА (а) и ОММА (б). а: 130 К; $[\text{O}_2]=0,7 \cdot 10^{19}$ (1), $1,68 \cdot 10^{19}$ (2) и $5,28 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (3); б: $M=1740 \pm 500$; 120 К; $[\text{O}_2]=0,48 \cdot 10^{19}$ (4), $0,96 \cdot 10^{19}$ (5) и $4,66 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (6)

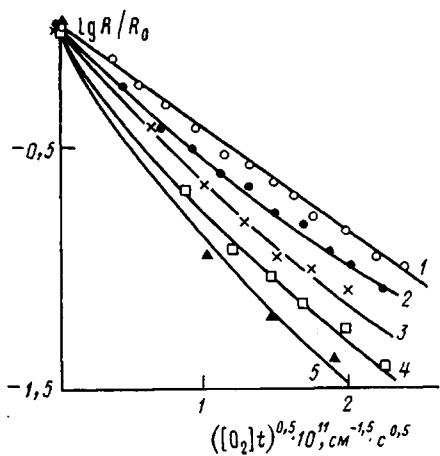


Рис. 3

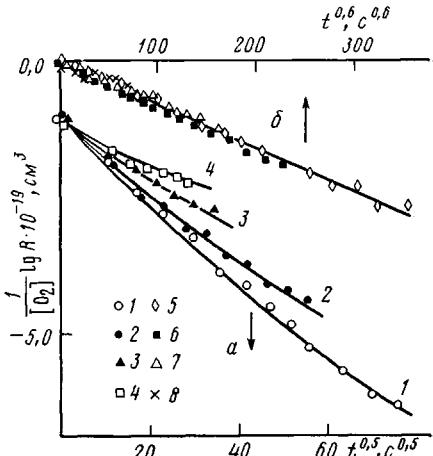


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые реакции в ОММА с $M_n=520 \pm 100$ при 135 К в полихроматических аноморфозах. $[\text{O}_2]=0,38 \cdot 10^{19}$ (1), $0,63 \cdot 10^{19}$ (2), $1,31 \cdot 10^{19}$ (3), $2,28 \cdot 10^{19}$ (4) и $3,23 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (5)

Рис. 4. Кинетические кривые реакции в аноморфозах $k(t)$ в ОММА (а) и в МИБ+ +1,7 моль/л этанола (б). а: $M_n=520 \pm 100$; 135 К; $[\text{O}_2]=0,38 \cdot 10^{19}$ (1), $0,63 \cdot 10^{19}$ (2), $1,31 \cdot 10^{19}$ (3) и $2,28 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (4); б: 170°; $[\text{O}_2]=0,38 \cdot 10^{19}$ (5), $1,14 \cdot 10^{19}$ (6), $1,9 \cdot 10^{19}$ (7) и $5,62 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (8)

Спектры ЭПР γ -облученных ПММА и ОММА представляют из себя сложную суперпозицию сигнала, в которой можно выделить вклад 7-компонентного (возможно, 9-компонентного) мультиплета радикалов роста полимерной цепи [14], синглета ион-радикалов, квартета метильных радикалов, другие плохо разрешенные линии. Метильные радикалы исчезают в процессе хранения образцов при 77 К, вступая, по-видимому, в реакцию присоединения по двойной связи [14]. Количество ион-радикалов удается уменьшить фотолизом видимым светом, что использовали для упрощения спектра.

Спектр γ -облученного МИБ состоит из семи узких линий с расщеплением 20 Э, что позволяет отнести его к радикалу $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{CH}_3$ на фоне-



небольшого количества метильных радикалов (рис. 1, а). При повышении температуры во всех насыщенных кислородом образцах радикалы количественно переходят в перекисные (рис. 1, б). Отметим, что линии, принадлежащие разным исходным радикалам, при этом уменьшаются с одинаковой скоростью, что характерно для данной низкотемпературной реакции [6, 15]. Глубину превращения в реакции $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO_2$ определяли по изменению высоты высокопольных мало наложенных на спектр продукта RO_2 линий исходных радикалов. Температуру реакции выбирали такой, чтобы обеспечить удобный для измерений диапазон времени реакции.

Во всех изученных веществах кинетика реакции заторможенная. Так, в ПММА кинетические кривые псевдопервого порядка спрямляются при трансформации масштаба времени по ходу реакции заменой его на время в степени 0,5 (рис. 2, а). В других веществах кривизна кинетических кривых несколько иная.

При различных концентрациях кислорода в ПММА кинетические кривые реакции совпадают в анаморфозах глубина превращения — произведение времени реакции на концентрацию кислорода (рис. 2, а). Это свидетельствует [12, 16] о применимости полихроматической модели, предполагающей возможность разбиения ансамбля реагентов на подансамбли, в каждом из которых реакция описывается нормальным кинетическим законом, но со своей константой скорости.

Для образцов из ОММА с $M_n = 1740 \pm 500$ наблюдается небольшое расхождение кинетических кривых в подобных анаморфозах (рис. 2, б). Видно, что при увеличении концентрации кислорода скорость реакции увеличивается несколько быстрее, чем того требует полихроматическая кинетика.

В ОММА меньшей молекулярной массы $M_n = 520 \pm 100$ такое расхождение становится еще более ярким (рис. 3). Следует отметить, однако, что ускорение реакции сверх требований полихроматической кинетики еще недостаточно резкое для возможности описания другим формальным кинетическим законом — константой скорости, зависящей от времени $k(t)$. В этой модели предполагается кинетическая эквивалентность радикалов в любой момент времени и считается что их превращения проходят по закону псевдопервого порядка

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = -k(t)[\dot{R}][O_2], \quad [O_2] \gg [\dot{R}]$$

с уменьшающейся во времени константой скорости $k(t)$ [12, 17]. В случае применимости этого описания наблюдалось бы совпадение кинетических кривых в других анаморфозах (логарифм глубины превращения, деленный за концентрацию кислорода — время реакции [15]), что не выполняется для реакции в данном олигомере (рис. 4, а). Иными словами, для ОММА с $M_n = 520 \pm 100$ кинетическое описание реакции окисления радикалов попадает в промежуточную по зависимости от концентрации кислорода область между двумя упомянутыми выше моделями.

И наконец, в низкомолекулярном МИБ изменения кинетики реакции при изменении концентрации кислорода в образце описываются в рамках приближения, в котором предполагается снижение константы скорости во времени $k(t)$ (рис. 4, б).

Обсудим возможные причины такого кинетического поведения. Ввиду малости концентрации реагентов для реакции $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO_2$ существенной стадией оказывается стадия сближения реагентов. Причем имеются экспериментальные указания на то, что в предположении этой стадии в качестве лимитирующей подвижностью радикалов можно пренебречь [6, 15]. Вариантом, объясняющим заторможенность в этом случае, является предположение о неоднородности матрицы для транспорта кислорода. Эту гипотезу привлекали как для объяснения заторможенности кинетики, опи-

сывающейся $k(t)$ [18], так и для обоснования полихроматического закона [2, 19, 20]. Кинетику реакции, подчиняющуюся описанию $k(t)$, удается получить в модели дисперсионного транспорта [21], неявно предполагающей малый пространственный размер неоднородности, соизмеримый с длиной прыжка кислорода и расстоянием наименьшего сближения реагентов. Только в этом случае радикалы, находящиеся в разных точках, можно считать кинетически эквивалентными, константа же скорости пропорциональна частоте прыжков кислорода и падает со временем, благодаря перезахвату кислорода более глубокими ловушками.

Другой предельный случай — большой пространственный размер неоднородности для движения кислорода — оправдывает применимость полихроматической модели. Так, если движение кислорода происходит диффузионно, полихроматическое описание применимо в широком диапазоне концентраций кислорода при размере неоднородности, намного превышающем расстояние наименьшего сближения реагентов [22]. Каждый радикал при этом оказывается кинетически изолированным в зоне однородности коэффициента диффузии, и вероятность его гибели описывается нормальным кинетическим законом, что и приводит к полихроматической кинетике.

Проведенные к настоящему времени исследования структуры аморфных полимеров дают основание говорить о наличии в них упорядоченных, достаточно протяженных микрообластей [20, 23, 24]. При уменьшении длины цепи полимера эта упорядоченность должна разрушаться, в пределе переходя в характерный для низкомолекулярных стекол близкий порядок. Таким образом, наблюдаемая смена кинетического закона от полихроматического к $k(t)$ при уменьшении размера молекулы может быть следствием уменьшения размера микроупорядоченности аморфного состояния при таком переходе. Промежуточным для этих законов значением ММ является $\bar{M}_n \sim 500$, т. е. степень полимеризации ~ 5 . Отметим, что по данным низкочастотного комбинационного рассеяния света, несущего информацию о размере микроупорядоченности стекла [25] (или о других его структурных особенностях на микроуровне [26]), именно в этой области ММ олигомеров наблюдается заметное смещение полос в спектрах [26–28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермолаев В. К., Молин Ю. Н., Бубен Н. Я. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 3. С. 314.
2. Лебедев Я. С. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 6. С. 1367.
3. Радциг В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1899.
4. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. // Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М., 1988. С. 54.
5. Якимченко О. Е., Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Парицкий Г. Б., Топтыгин Ю. Я., Лебедев Я. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 2. С. 354.
6. Михайлов А. И., Кузина С. И., Луковников А. Ф., Гольданский В. И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 9. С. 383.
7. Tolkatchev V. A. // Chem. Phys. 1987. V. 116. № 2. P. 283.
8. Толкачев В. А. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 4. С. 511.
9. Багрянский В. А., Толкачев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 909.
10. Смирнов Б. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 127.
11. Смирнов Б. Р., Морозова И. С., Марченко А. П., Маркевич М. А., Пущаева Л. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 4. С. 891.
12. Zaskul'nikov V. M., Vyazovkin V. L., Bol'shakov B. V., Tolkatchev V. A. // Int. J. Chem. Kinet. 1981. V. 13. № 8. P. 707.
13. Лашков Г. И., Удальцов В. С., Кавтрев А. Ф., Викторова Е. Н. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. № 6. С. 1243.
14. Хамирова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 5. С. 404.
15. Bagryansky V. A., Zaskul'nikov V. M., Tolkatchev V. A. // Chem. Phys. 1983. V. 78. № 1. P. 41.
16. Заскульников В. М., Толкачев В. А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 263.

17. Plonka A., Kroh J., Lefik W., Bogus W. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 14. P. 1807.
18. Hamill W. H., Funashi K. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 12. P. 5523.
19. Якимченко О. Е., Лебедев Я. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 6. С. 1395.
20. Багрянский В. А., Соколов А. П., Толкачев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2262.
21. Scher H., Montroll E. W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 16. P. 2455.
22. Багрянский В. А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1429.
23. Лебедев В. П. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 127.
24. Привалко В. П. // Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
25. Martin A. J., Brenig W. // Phys. Stat. Solids. B. 1974. V. 64. № 1. P. 163.
26. Spells S. J., Shepherd W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 4. P. 1427.
27. Malinovsky V. K., Novikov V. N., Sokolov A. P. et al. // Chem. Phys. Letters. 1988. V. 143. № 1. P. 111.
28. Багрянский В. А., Малиновский В. К., Новиков В. Н., Пущаева Я. М., Соколов А. П. // Физика тв. тела. 1988. Т. 30. № 8. С. 2360.

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР

Поступила в редакцию
16.01.89

Институт химической физики
АН СССР

Новосибирский государственный
университет

УДК 541.64:542.952

© 1989 Б. А. Трофимов, Л. В. Морозова, Э. И. Бродская,
А. И. Михалева, М. В. Маркова, Д.-С. Д. Торяшинова

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ

На примере 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола показано, что N-винилпирролы полимеризуются под действием металлического натрия и при нагревании. Полимеризация осуществляется по N-винильной группе с вовлечением эндоциклической двойной связи кольца и сопровождается отщеплением тетрагидроиндола с образованием олигомеров ($M=1000-1200$), включающих как указанные фрагменты, так и короткие полиеновые блоки. Разработан ИК-спектральный метод количественной оценки структурного состава олигомеров.

Известно, что N-винилпирролы легко полимеризуются под действием радикальных инициаторов, кислот Бренстеда и Льюиса, но стабильны в присутствии щелочных реагентов [1-3]. Попытки инициировать полимеризацию N-винилкарбазола металлическим натрием или бутиллитием оказались безуспешными [4,5]. Авторы объясняют это высокой электронной плотностью N-винильной группы, делающей невыгодной атаку нуклеофилла.

Систематически изучая полимеризацию 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (ВТИ) в связи с разработкой нового, простого и универсального метода получения мономеров класса N-винилпирролов [6], мы обнаружили как традиционные, так и новые ее маршруты в условиях радикального и катионного инициирования [7,8].

В настоящей работе нами впервые показано, что N-винилпирролы образуют полимеры необычной структуры в присутствии металлического натрия и при нагревании.

ВТИ (т. кип. 358 К/4 гПа; $n_D^{20}=1,5580$; $d_4^{20}=1,001$) очищали вакуумным фракционированием, мономер содержал 99,99% основного вещества (ГЖХ). Полимеризацию проводили, нагревая мономер в присутствии металлического натрия или сухого, измельченного KOH при 190°, в течение 12 ч. KOH обезвоживали, выдерживая при 550° в течение 4 ч.

По окончании реакции натрий отделяли декантацией, нерастворимые продукты отфильтровывали, промывали последовательно диоксаном, этанолом, водой, растворя-