

УДК 541(127+64):542.943:546.21

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЗОБЕНЗОЛНИТРЕНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 1993 г. Е. В. Кондратенко*, Б. В. Больщаков**, В. А. Толкачев**

*Новосибирский государственный университет
630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

**Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, Институтская ул., 3

Поступила в редакцию 07.12.92 г.

Исследована кинетика гибели азобензолнитрена в насыщенных кислородом пленках ПММА, ПС, ПК и полисульфона при 115 - 125 К. Показано, что в условиях избытка кислорода гибель нитренов вызвана только реакцией с растворенным газом. Кинетика процесса идентична кинетике окисления макрорадикалов в том же полимере. Показано, что неэкспоненциальность кинетических кривых обусловлена наличием распределения по константам скоростей реакции. Ширина распределения мало изменяется при переходе от одного полимера к другому и лежит в узком диапазоне значений. В тот же интервал значений попадают имеющиеся в литературе данные о ширине функции распределения в реакции окисления макрорадикалов в аморфных полимерах. Все частицы образца, принимающие участие в реакции, с экспериментальной точностью имеют одинаковую зависимость константы скорости от температуры. Энергии активации реакций в различных аморфных полимерах также имеют очень близкие значения.

Реакция присоединения молекулярного кислорода к макрорадикалам



характерна главным образом для аморфных областей полимеров. В связи с этим при исследовании кинетических закономерностей указанного процесса наибольший интерес представляют чисто аморфные соединения. В данном случае кинетика реакции не осложнена наличием кристаллических областей, где ее скорость заведомо другая. В дальнейшем речь будет идти только о таких системах.

Скорость реакции (1), по-видимому, лимитируется диффузией кислорода по матрице [1]. О прямых исследованиях кинетики при равномерном распределении кислорода по образцу и температурах в области ~300 К и выше нам неизвестно; при более низких температурах (~120 К) кинетику реакции (1) изучали. Было показано, что она имеет заторможенный характер и в условиях избытка кислорода не подчиняется экспоненциальному закону. Считают, что явление связано с неоднородностью структуры аморфного полимера и зависимостью коэффициента диффузии кислорода от особенностей структуры в данном месте. Вследствие этого в квазимономолекулярном режиме ($[R] \ll [O_2]$) кинетика реакции может быть записана следующим образом:

$$\dot{R}(t) = R_0 \int_0^{\infty} F(k) e^{-k(O_2)t} dk, \quad (A)$$

где $k = 4\pi\rho D$ – бимолекулярная константа скорости, $F(k)$ – функция распределения, определяющая вероятность нахождения радикала в области матрицы, константа скорости реакции в которой равна k . Считают, что структурные различия приводят к изменению величин потенциальных барьеров, преодолеваемых молекулой кислорода в процессе диффузии. По этой причине полимер характеризуется наличием широкого набора энергий активации диффузии, характерных для различных его областей. Распределение $F(k)$ отражает существование набора энергий активации [1].

Непосредственное изучение диффузионного процесса в области ~120 К затруднено. Описанная картина является результатом интерпретации данных, полученных при исследовании химического превращения. В то же время имеющиеся экспериментальные данные крайне немногочисленны. Кроме цитируемых в монографии [1] трех исследований, проведенных на полистироле, нам известны только работы [2 - 5], посвященные исследованию кинетики этой реакции в ПММА.

Приведенная выше причина заторможенности не является единственной возможной. Неэкспоненциальность кинетических кривых может быть следствием и других обстоятельств, нежели существование распределения по константам скоростей. В ранних работах эту возможность не обсуждают. В работе [2] показано, что в отличие от коротких олигомеров MMA, где заторможенность имеет другую природу, в ПММА неэкспоненциальность действительно связана с распреде-

лением по константам скоростей. При этом, однако, не было найдено какого-либо различия в энергиях активации реакции частиц, принадлежащих по своей константе скорости к различным группам [5]. Разница в константах скоростей обусловлена факторами, которые не приводят к различной зависимости скорости процесса от температуры. В настоящей работе исследована кинетика реакции (1) в двух новых объектах – поликарбонате и полисульфоне, а также в ранее исследованном полистироле [1], где существование распределения по константам скоростей проверено не было.

Характерной чертой выбранных полимеров является то, что спектры ЭПР частиц, возникающих при УФ и γ -облучении этих соединений, имеют плохо разрешенную сверхтонкую структуру. Спектр сильно перекрывается со спектром перекисных радикалов. Корректное исследование кинетики в таких условиях крайне затруднено. Возможности получения радикалов из заранее введенных в матрицу каких-то добавок также значительно ограничены. Акцепторные свойства фенильных колец мешают получить новые радикалы по каким-то ионным механизмам, а поглощение полимера затрудняет использование прямого фоторазложения добавки. Создание методики изучения кинетики реакции окисления в таких условиях также являлось целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали поликарбонат ("Макролон"), полисульфон (USA P-3500-NT83-110), полистирол (ГОСТ 20282-74), полиметилметакрилат (ЛСО-М) без дополнительной очистки. Кислород чистоты 99.5% дополнительно очищали вымораживанием, пропуская через медный змеевик, находящийся при 200 К. Использованный *n*-фенилазофенилазид синтезировали по следующей методике. В солянокислом водном растворе диазотировали *n*-аминоазобензол нитритом натрия. К полученному раствору соли диазония при 0°C быстро добавляли водный раствор NaN_3 . Выпавшие ярко-оранжевые кристаллы использовали без дополнительной очистки.

Полимерные образцы готовили в виде пленки толщиной 30 - 40 мкм. Для этого совместный раствор полимера и азida в хлороформе выливали на горизонтальную стеклянную поверхность. Образовавшуюся после испарения растворителя пленку снимали и помещали на 1 сут в вакуумную систему. Просушенную таким образом пленку нарезали на полосы шириной ~1 см и использовали в работе. Концентрация азida в полимере составляла 6×10^{-6} моль/г.

Полоску сворачивали в рулон и помещали в ампулу из кварцевого стекла. Для насыщения полимера кислородом в ампуле при комнатной температуре создавали необходимое давление кисло-

рода и поддерживали его в течение 0.5 ч. Как показали специальные эксперименты, этого времени достаточно для установления равновесия между кислородом в газовой и твердой фазах в наших условиях. Затем образец охлаждали до 77 К и облучали при этой температуре светом ртутной лампы ДРШ-1000, выделяя линию 365 нм. Время облучения для всех образцов составляло 40 мин.

Во всех случаях концентрация растворенного кислорода была много больше концентрации радикалов. Растворимость газа во всех использованных полимерах была специально измерена в отдельных экспериментах. Проверена выполнимость закона Генри. Значения констант Генри при комнатной температуре по нашим измерениям составляют $5.8 \times 10^{18} \text{ атм}^{-1}/\text{см}^3$ для ПК, $8.2 \times 10^{18} \text{ атм}^{-1}/\text{см}^3$ для полисульфона и $1.8 \times 10^{19} \text{ атм}^{-1}/\text{см}^3$ для ПС.

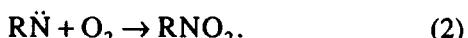
Спектры ЭПР записывали при 77 К на спектрометре ЭПР-3 "Сибирь". Относительную концентрацию нитренов определяли по высоте линии ЭПР, используя в качестве внутреннего стандарта $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакцию проводили вне резонатора спектрометра в термостабилизированной струе азота. Точность термостабилизации составляла ± 0.2 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр ЭПР образцов после облучения при 77 К представляет собой одиночную асимметричную линию шириной ~150 Э в поле ~6150 Э. Форма линии и положение ее в магнитном поле характерны для беспорядочно ориентированных триплетных нитренов [6].

Для исследования термической стабильности образовавшихся нитренов были проведены следующие эксперименты. Облученные при 77 К образцы выдерживали по 5 мин при все более и более высокой температуре, записывая спектр ЭПР после каждой процедуры. Оказалось, что в случае как обезгаженных образцов, так и насыщенных кислородом термическая гибель нитренов не сопровождается появлением каких-либо новых парамагнитных частиц. Наблюдается лишь постепенное исчезновение сигнала ЭПР нитренов без изменения его формы.

Стабильность нитренов в исследуемых полимерах существенно зависит от присутствия кислорода в матрице. Гибель нитренов в образцах, насыщенных O_2 при давлении 5 атм, наблюдается при температуре на 50 К ниже, чем в отсутствие кислорода. Полученный результат свидетельствует о том, что в данном случае гибель нитренов обусловлена реакцией с растворенным кислородом



Таким образом, и в наших системах ситуация в этом отношении аналогична описанной для нитренов ранее [7].

На рис. 1 приведена кинетика гибели нитренов в ПММА при 120 К в присутствии избытка кислорода. В отсутствие кислорода при этой температуре нитрены стабильны в течение многих часов. На том же рисунке воспроизведены данные, взятые из работы [3], по окислению матричных радикалов в ПММА при той же температуре и полностью аналогичной процедуре приготовления пленки. Рисунок показывает, что кинетика окисления нитренов точно воспроизводит кинетику окисления матричных радикалов в тех же условиях. Из приведенных фактов следует, что, во-первых, гибель нитренов происходит только в реакции (2) и, во-вторых, что скорость их окисления определяется теми же факторами, что и окисления макрорадикалов. Слабую зависимость кинетики реакции (1) в аморфных средах от природы радикала уже отмечали в литературе [8].

Таким образом, в тех случаях, когда исследование других радикалов по какой-либо причине затруднено, азобензолнитрен, по-видимому, может быть использован для исследования кинетики реакции (1) в полимерах. Следует отметить, что азобензолнитрен имеет спектр оптического поглощения в ближней части УФ-спектра. Это позволяет исследовать с его помощью кинетику реакции (2) без больших технических сложностей и с помощью УФ спектроскопии.

На рис. 2 приведена кинетика реакции окисления азобензолнитрена в изученных полимерах при 115 К и различных концентрациях кислорода в координатах $\ln(R/R_0)$ от $([O_2] \cdot t)^{0.4}$. Как видно, кинетические кривые в таких координатах практически спрямляются. Степень 0.4 выбрана именно из этих соображений. Кинетика реакции, таким образом, является заторможенной. Из рисунка также следует, что глубина реакции полностью определяется величиной произведения $[O_2] \cdot t$.

Аналогичные результаты были получены для поликарбоната и полисульфона при 120 и 125 К, полистирола при 110 К. Как было показано ранее [9], зависимость глубины реакции только от произведения $[O_2] \cdot t$ свидетельствует о том, что "заторможенность" обусловлена наличием набора констант скоростей согласно формуле (A). Таким образом, во всех исследованных случаях мы имеем дело именно с такой ситуацией.

Для выяснения зависимости распределения по константам скоростей от температуры кинетические кривые аппроксимировали расчетными, полученными по формуле (A). В качестве $F(k)$ использовали логарифмически нормальный закон распределения

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-(\ln k - \ln k_0)^2 / 2\sigma^2 \right].$$

Функцию распределения такого вида ранее уже неоднократно использовали для описания кинетики заторможенных реакций [4]. Как показа-

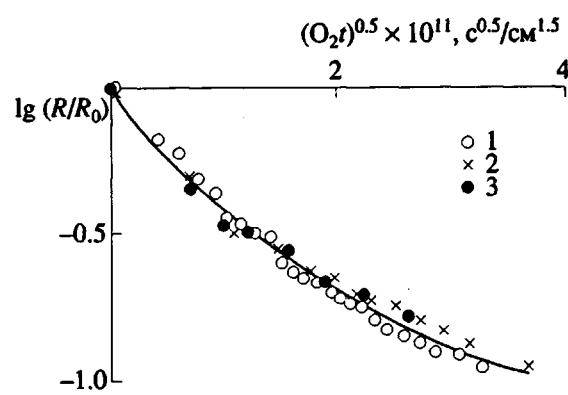


Рис. 1. Кинетика окисления нитренов и матричных радикалов в пленке ПММА при 120 К. 1 и 2 — радикалы, концентрация кислорода 1.35×10^{-19} и $4.05 \times 10^{-19} \text{ см}^{-3}$ соответственно; 3 — нитрены, концентрация кислорода $4.05 \times 10^{-19} \text{ см}^{-3}$. Данные по радикалам взяты из работы [3].

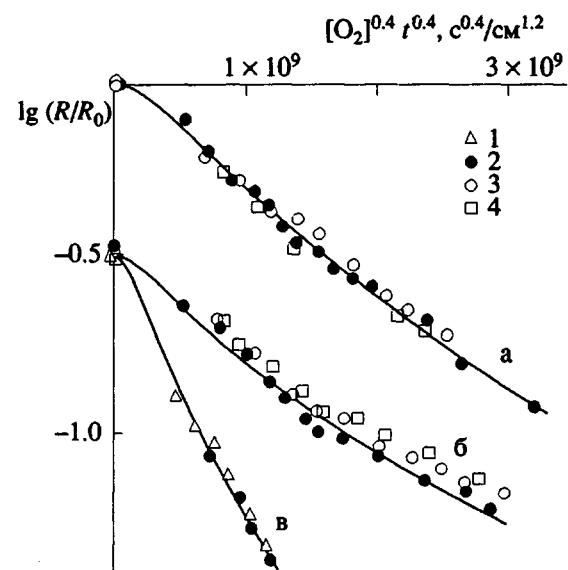


Рис. 2. Кинетика окисления нитренов в ПК (а), полисульфоне (б) и ПС (в) при 115 К. Кривые для ПС и полисульфона сдвинуты вниз на 0.5. Различные точки соответствуют разным давлениям насыщения кислородом: 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 атм (4).

ли расчеты, и в наших случаях вариацией k_0 и σ можно добиться хорошего согласия экспериментальной и теоретической кривых. Кривые на рис. 2 проведены таким способом по черным точкам. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от рассчитанных кинетических кривых не коррелирует ни с сортом полимера, ни с температурой проведения реакции.

Полученные методом наименьших квадратов значения σ и $\ln k_0$ представлены на рис. 3 и 4. Как видно, вычисленные параметры распределения не

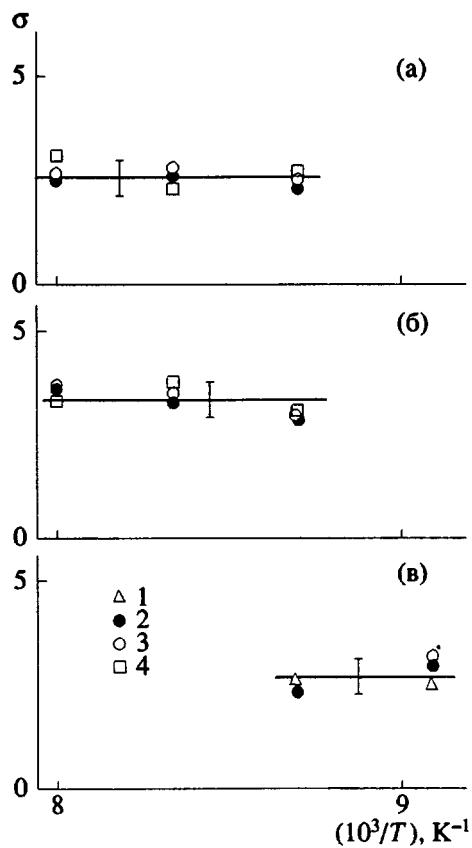


Рис. 3. Зависимость σ от обратной температуры при различной концентрации кислорода. а – ПК. б – полисульфон, в – ПС. Давление насыщения кислородом, 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 атм (4).

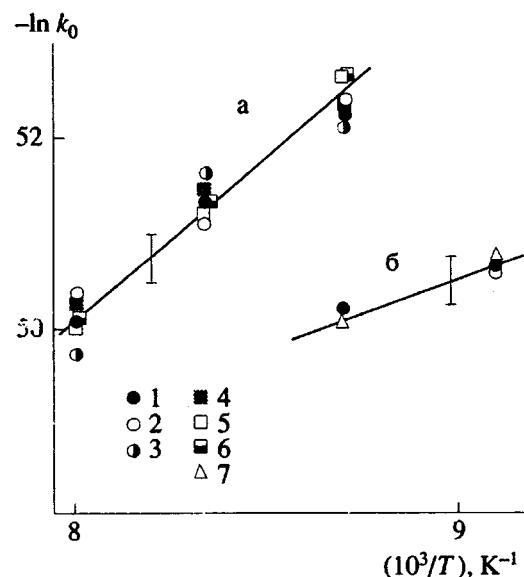


Рис. 4. Зависимость $\ln k_0$ от обратной температуры для ПК и полисульфона (а), а также ПС (б) при различной концентрации кислорода. На прямой а круглые точки относятся к ПК, квадратные – к полисульфону. Давление насыщения кислородом 5 (1, 4), 10 (2, 5), 15 (3, 6) и 2.5 атм (7).

зависят от давления кислорода, что еще раз показывает на применимость формулы (A) к описанию кинетики исследуемых реакций. Полуширина распределения σ не зависит от температуры. Для различных веществ ее величина лежит в довольно узком интервале значений от 2.5 до 3.5 единиц. Вершина функции распределения при повышении температуры смещается в сторону больших констант во всех случаях (рис. 4). Энергия активации реакции, которую, таким образом, можно считать единой для всех частиц в ансамбле, может быть определена из наклона прямых на рис. 4. Расчет дает величину 23.0 ± 6.3 кДж/моль. (Различие между верхней и нижней прямыми находится в пределах этой ошибки.)

Таким образом, во всех исследованных в настоящей работе аморфных полимерах реакция (2) действительно характеризуется набором констант скоростей. При этом, однако, ни в одном случае, по крайней мере в пленках, полученных испарением растворителя, широкого распределения по энергиям активации нет. Ширина этого распределения либо такова, что величина температурного интервала, обычно используемого в ЭПР измерениях, недостаточна для его обнаружения, либо все частицы, принимающие участие в реакции (A), имеют одинаковую зависимость скорости превращения от температуры.

В указанный выше интервал значений энергии активации 23.0 ± 6.3 кДж/моль попадают величины, полученные в настоящей работе и имеющиеся в литературе значения для окисления макрорадикалов в ПС и ПММА [1, 5]. Следует отметить, что величина интервала ± 6.3 кДж/моль, приведенная для исследованных в данной работе веществ, обусловлена не отличием одного полимера от другого, а ошибкой измерения и обработки результатов.

Имеющиеся в литературе данные о ширине функции распределения по константам скоростей также находятся в приведенном выше интервале значений $\sigma = 2.5 - 3.5$. Для окисления матричных радикалов в ПММА $\sigma = 3$ [4], если пересчитать данные для окисления макрорадикалов в ПС [1], эта величина также равна ~3.

Независимость кинетики реакции (1) от радикала – один из основных аргументов в пользу того, что процесс является диффузионно-контролируемым. Как следует из представленных результатов, в случае аморфных полимеров кинетика этой реакции слабо зависит не только от природы радикала, но и от природы полимера. Если реакция является диффузионно-контролируемой, то полученные результаты, по-видимому, свидетельствуют о том, что пленки различных аморфных полимеров, изготовленные испарением растворителя, имеют схожую морфологию на микроскопическом уровне.

Альтернативное объяснение близости кинетических характеристик реакции окисления разных радикалов в различных аморфных полимерах может состоять в том, что реакция не является истинно диффузионно-контролируемой, а ее скорость лимитируется организацией последнего шага непосредственно вблизи радикала. В процессах, сопровождающих образование радикала, структура полимера в этом месте может подвергаться значительным изменениям, однотипность влияния которых на реакцию и обуславливает наблюдавшееся явление.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
2. Багрянский В.А., Пущаева Л.М., Толкачев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 892.
3. Багрянский В.А., Толкачев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 902.
4. Багрянский В.А., Соколов А.П., Толкачев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2262.
5. Vasenkov S.V., Bagryansky V.A., Korolev V.V., Tolkatchev V.A. // Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 38. No. 2. P. 191.
6. Wasserman E., Snyder L.C., Yager W.A. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 1763.
7. Pritchina E.A., Gritsan N.P. // J. Photochem. 1988. V. 34. P. 165.
8. Bagryansky V.A., Zaskul'nikov V.M., Tolkatchev V.A. // Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 41.
9. Zaskul'nikov V.M., Vyasovkin V.L., Bol'shakov B.V., Tolkatchev V.A. // Int. J. Chem. Kinet. 1981. V. 13. P. 707.

Kinetics of Oxidation of Azobenzene Nitrene with Molecular Oxygen in Amorphous Polymers

E. V. Kondratenko*, B. V. Bol'shakov**, V. A. Tolkachev**

*Novosibirsk State University Pirogov Str. 2, Novosibirsk, 630090, Russia

**Institute of Chemical Kinetics and Burning, Siberian Department of Russian Academy of Sciences
Institutskaya Str. 3, Novosibirsk, 630090, Russia

Abstract – Kinetics of disappearance of azobenzene nitrene at 115 - 120 K in PMMA, PS, PC and PSF films saturated with oxygen has been studied. For conditions of oxygen excess the disappearance of nitrenes is shown to be a result only of the reaction with the dissolved gas. Kinetics of the process is identical to that of the oxidation of macroradicals in the same polymer. The nonexponential character of kinetic curves is shown to be related with the existence of the rate constants distribution. The values of the width of the distribution range in the narrow interval being practically the same for various polymers. The data about the width of the distribution function for the oxidation of macroradicals in amorphous polymers known from literature also fit into this interval. All the particles of a sample participating in the reaction with the experimental accuracy have the same dependence of the rate constant on temperature. The activation energies of reactions in various amorphous polymers have very close values.