

УДК 541(64+127):547.458.82

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИССОЦИАЦИИ ДИФТАЛОИЛЭТАНА В НАПОЛНЕННОМ ТРИАЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2000 г. Е. Я. Давыдов, В. П. Пустошный, А. П. Воротников,  
Л. С. Пустошная, Г. Б. Парийский

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 09.02.99 г.  
Принята в печать 30.03.99 г.

Рассмотрены кинетические закономерности термической диссоциации 1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)дифталоилэтана с образованием стабильных радикалов в триацетате целлюлозы в зависимости от содержания наполнителя (аэросила) при 320–370 К. Установлено сильное влияние наполнителя на характер температурной зависимости выхода радикалов. Кинетические параметры радикальной диссоциации определяются структурными изменениями полимера при формировании граничных слоев.

Для выяснения характера влияния структурной организации полимерных композитов на механизм химических процессов представляют интерес модельные элементарные реакции. На примерах низкотемпературных клеточных реакций гибели триплетных карбенов и диссоциации макрорадикалов в ряде полимеров показан эффект инертного наполнителя – аэросила на кинетику указанных процессов [1, 2]. Установлено, что кинетика претерпевает существенные изменения при переходе полимера в структурное состояние граничных слоев; на основании полученных данных проведена оценка их эффективной толщины. Дальнейшее развитие исследований в этом направлении связано с поиском элементарных реакций, кинетика и механизм которых отражают структурно-физическую организацию наполненных систем в области обычных и повышенных температур. В настоящей работе изучены кинетические закономерности реакции термической диссоциации димера арилиндиндионильных радикалов (дифталоилэтана) [3, 4] в ТАЦ в зависимости от содержания аэросила. Выход радикалов в данной системе определяется соотношением скоростей структурно-чувствительных стадий: диффузационного разделения первичной радикальной пары и гибели радикалов в результате рекомбинации или превращения.

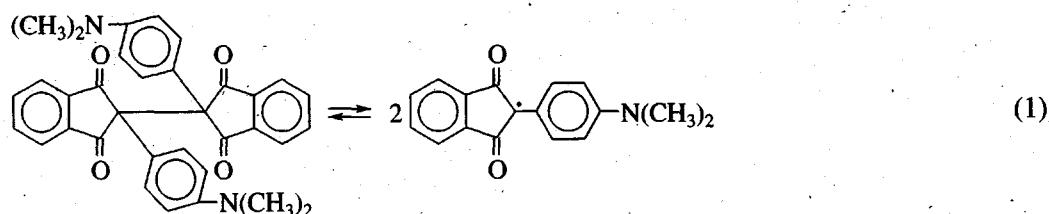
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на 1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)-дифталоилэтане (**ФФ**), полученном

по методике [5]. Использовали ТАЦ с  $M_n = 3.3 \times 10^5$ . Пленки ТАЦ с добавкой ФФ толщиной ~50 мкм получали из совместного раствора в хлороформе. Концентрация ФФ составляла 0.02–0.04 моль/л. Для приготовления наполненных образцов использовали аэросил с удельной поверхностью ~150 м<sup>2</sup>/г и диаметром частиц ~20 нм. Наполненные образцы готовили из 2%-ного раствора ТАЦ в хлороформе, содержащего ФФ и требуемое количество предварительно прокаленного при 300°C аэросила. После выдерживания в течение 1 суток для установления адсорбционного равновесия наполненный раствор упаривали при перемешивании. Концентрация ФФ в наполненных образцах (до 60 мас. % аэросила) составляла 0.02 моль/л относительно ТАЦ. Аналогичным образом готовили образцы, содержащие добавку спинового зонда (нитроксильный радикал) в концентрации ~1 × 10<sup>-4</sup> моль/л. Кинетику термораспада ФФ при 320–370 К измеряли в вакууме по выходу радикалов, регистрируемых методом ЭПР. Точность терmostатирования образцов в спектрометре ЭПР составляла ±1°.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования [3, 4] показали, что в жидкой фазе система дифталоилэтан–свободные радикалы является равновесной



Иные закономерности наблюдаются при термо-диссоциации ФФ в ТАЦ. В этом случае во всей изученной области температур выход на стационарную концентрацию радикалов происходит в течение достаточно длительного времени – 10–20 мин. При этом стационарные концентрации радикалов “заморожены”, т.е. в отличие от жидкой фазы не изменяются обратимо с температурой.

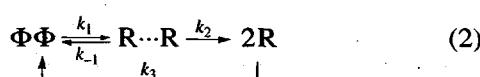
Кинетические кривые накопления радикалов в пленках ТАЦ и наполненной композиции с 60% аэросила приведены на рис. 1. Отметим, что образцы до начала термообработки уже содержат некоторое количество радикалов, которые образуются при диссоциации ФФ в растворе и сохраняются после испарения растворителя. Кинетические зависимости в наполненном и не наполненном образцах качественно различны. В пленках концентрация радикалов в стационарной области  $[R]_c$  монотонно растет с увеличением температуры: В наполненной композиции после повышения  $[R]_c$  при сравнительно низких температурах наблюдало некоторое уменьшение этой величины с дальнейшим ростом температуры.

Характер зависимости стационарной концентрации радикалов в ТАЦ от начальной концентрации ФФ свидетельствует об изменении механизма гибели радикалов в зависимости от температуры. Полученные данные приведены ниже.

$T, K$	334	344	353
$[R]_c \times 10^4, \text{ моль/л}$	5.0/7.3	8.5/16.0	11.0/20.0

(Значения  $[R]_c$  в числителе отвечают значению  $[\Phi\Phi]_0 = 0.02 \text{ моль/л}$ , в знаменателе –  $0.04 \text{ моль/л}$ ). Видно, что с повышением температуры зависимость стационарной концентрации радикалов от  $[\Phi\Phi]_0$  меняется от более слабой до линейной. На основании этого можно предположить следующие формальные схемы превращения ФФ в ТАЦ.

При сравнительно низких температурах 321–334 K



В результате термодиссоциации ФФ образуется радикальная пара. Жесткое клеточное окружение создает препятствие для диффузационного разделе-

ния радикалов, поэтому часть радикальных пар гибнет в результате клеточной рекомбинации. Вышедшие в объем радикалы способны рекомбинировать в исходный ФФ в результате диффузационных встреч.

При повышении температуры до 344–364 K начинает превалировать линейная гибель радикалов в объеме, и схема процесса принимает следующий вид:

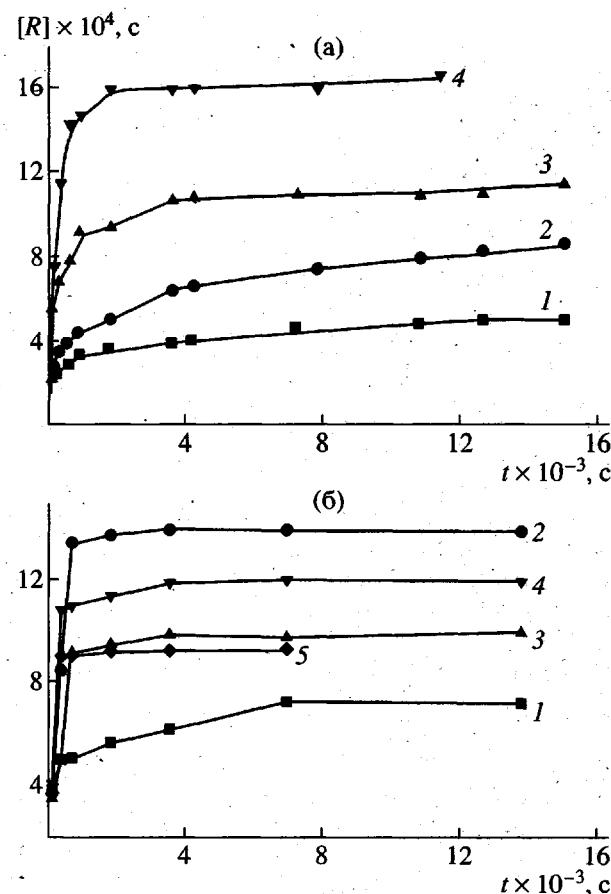
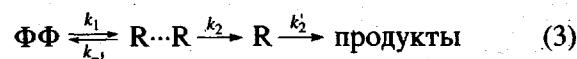


Рис. 1. Кинетика накопления радикалов при термодиссоциации ФФ в ТАЦ (а) и ТАЦ с 60% аэросилом (б). а:  $T = 334$  (1), 344 (2), 353 (3) и 364 K (4); б:  $T = 321$  (1), 344 (2), 354 (3), 359 (4) и 364 K (5).

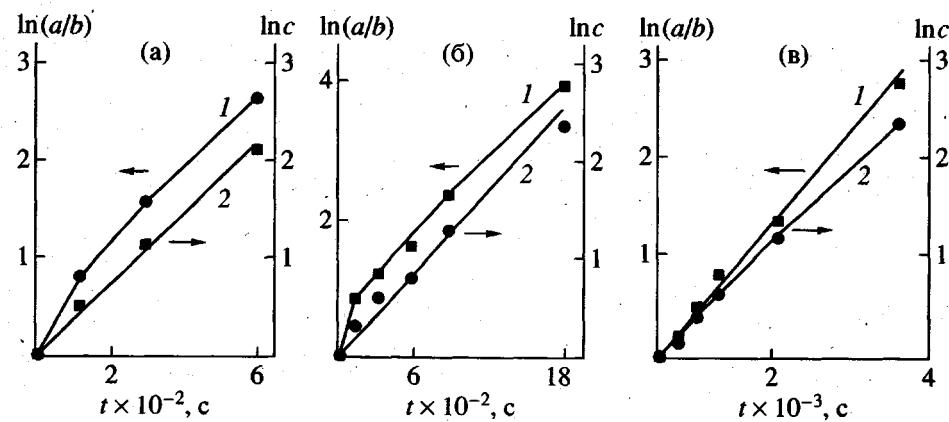
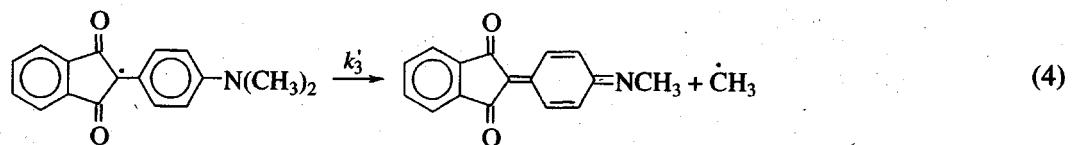


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых накопления радикалов при 364 (а), 353 (б) и 334 К (в) в координатах уравнений (9) (1) и (10) (2).

В качестве возможного механизма линейной гибели радикалов при высоких темпера-

турах можно предложить их распад по реакции



Принимая концентрацию промежуточных radicalных пар стационарной и полагая, что в твердом полимере  $k_{-1} \gg k_2$ , получаем выражения для  $[R]_c$  при различных температурах

$$[R]_c = \sqrt{\frac{k_1 k_2 [\Phi\Phi]_0}{k_{-1} k_3}} \quad (5)$$

$$[R]_c = \frac{k_1 k_2 [\Phi\Phi]_0}{k_{-1} k'_3} \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) справедливы при условии  $[\Phi\Phi]_0 \gg [R]_c$ , которое реализуется в ТАЦ.

Анализ начальных участков кинетических кривых, изображенных на рис. 1а, подтверждает факт изменения механизма гибели радикалов с ростом температуры. Для превращения  $\Phi\Phi$  по схемам (2) и (3) скорость накопления радикалов определяется уравнениями

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\Phi\Phi]_0}{k_{-1}} - k_3 [R]^2 \quad (7)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\Phi\Phi]_0}{k_{-1}} - k'_3 [R] \quad (8)$$

Интегрирование выражений (7) и (8) с учетом формул (5) и (6) дает соотношения

$$\ln(a/b) = 2k_3[R]_c t \quad (9)$$

$$\ln c = k'_3 t, \quad (10)$$

где  $a = \frac{[R]_c + [R]}{[R]_c - [R]}$ ,  $b = \frac{[R]_c + [R]_0}{[R]_c - [R]_0}$ ,  $c = \frac{[R]_c + [R]_0}{[R]_c - [R]}$ ,  $[R]_0$  – начальная концентрация радикалов в ТАЦ до термообработки.

На рис. 2 представлены аппроксимации кинетических кривых накопления радикалов до выхода на стационарный уровень в координатах уравнений (9) и (10). Видно, что кинетика радикалообразования удовлетворительно описывается в зависимости от температуры либо соотношением (9), либо выражением (10). Из полученных анаморфоз оценены эффективные активационные параметры образования и гибели свободных радикалов.

Температурные зависимости в аррениусовских координатах константы скорости линейной гибели радикалов и кинетического параметра, характеризующего эффективность образования радикалов, приведены на рис. 3. Для константы скорости гибели радикалов по реакции (4) получено

выражение  $k'_3 = 4.96 \times 10^8 \exp(-68/RT)$ ,  $\text{с}^{-1}$ . Отметим, что эффективная энергия активации этого процесса близка к энергии активации распада макрорадикалов в твердых полимерах, например в ПММА и полиметакриловой кислоте [6]. Значение активационного параметра образования радикалов  $E_1 + E_2 - E_{-1} \approx 108 \text{ кДж/моль}$ . Так как прочность связи в ФФ, по которой происходит диссоциация, составляет  $\sim 77 \text{ кДж/моль}$  [3], можно полагать, что величина  $E_1$  примерно такая же. Тогда активационный параметр, определяющий эффективность выхода радикалов из клетки в объем, составляет  $E_2 - E_{-1} \approx 31 \text{ кДж/моль}$ .

Константу скорости рекомбинации радикалов в объеме  $k_3$  определяли из анаморфозы кинетической кривой при 334 К (рис. 2). При этой температуре  $k_3 = 0.7 \text{ моль/лс}$ . Оценка данной величины по уравнению Смолуховского дает приблизительно такое же значение, если принять, что размер клетки, в которой радикалы рекомбинируют,  $\sim 0.5 \text{ нм}$ , а коэффициент физической диффузии радикалов  $D \approx 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ . Такое значение  $D$  вполне допустимо в жесткой полимерной матрице при  $T < T_c$ .

При более низких температурах начальные скорости накопления и предельные концентрации радикалов в наполненном образце превышают соответствующие величины в исходном ТАЦ (рис. 1б). Однако в области высоких температур наблюдается противоположная зависимость (рис. 4). Своеобразный вид температурной зависимости стационарной концентрации радикалов при 320–370 К в наполненном ТАЦ свидетельствует о влиянии структурных изменений полимера на реакционную способность радикалов. Для ТАЦ с 60% аэросила было оценено среднее расстояние между частичками наполнителя по соотношению [7]

$$l = d[(\Phi_m/\Phi)^{1/3} - 1], \quad (11)$$

где  $d$  – диаметр частиц,  $\Phi$  – объемная доля наполнителя,  $\Phi_m$  – максимально возможная доля наполнителя ( $\sim 0.8$ ); полученнное значение  $l \approx 10 \text{ нм}$ . Ранее проведенные исследования [1, 2] влияния аэросила на кинетику низкотемпературных реакций в ТАЦ, ПММА, ПК показали, что расстояния такого порядка соответствуют предельному значению  $l$ , при котором граничные слои начинают перекрываться и весь полимер переходит в иное структурное состояние. Повышение начальных скоростей накопления и их предельных концентраций в наполненном ТАЦ при 321–344 К указывает на существенное понижение эффективности гибели

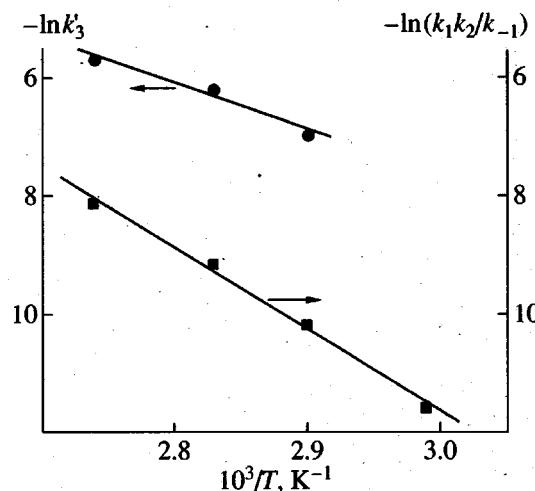


Рис. 3. Температурные зависимости константы скорости линейной гибели и эффективного кинетического параметра образования радикалов в ТАЦ.

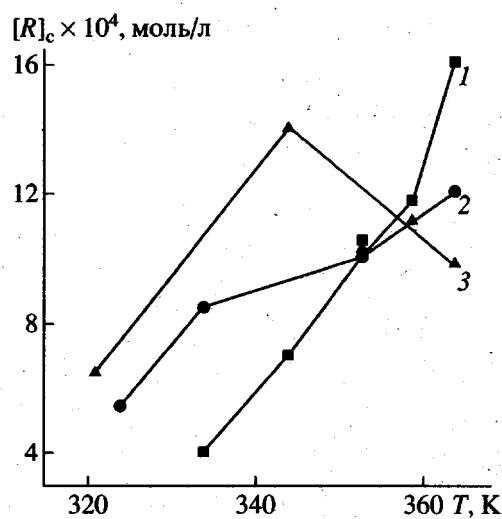


Рис. 4. Температурные зависимости стационарных концентраций радикалов в ТАЦ с содержанием аэросила 1 (1); 30 (2) и 30% (3).

радикалов, т.е. на относительное уменьшение параметров  $k_{-1}k_3$  или  $k_{-1}k'_3$  по сравнению с  $k_1k_2$  в соотношениях (5) и (6).

Косвенным указанием на структурные изменения в граничных слоях может служить сравнение температурных зависимостей времени корреляции врачающейся подвижности спинового зонда в ТАЦ и наполненном образце (рис. 5). Хотя в области температур  $T < T_c$  метод спинового зонда характеризует лишь высокочастотную часть всего спектра молекулярной подвижности [8], тем не

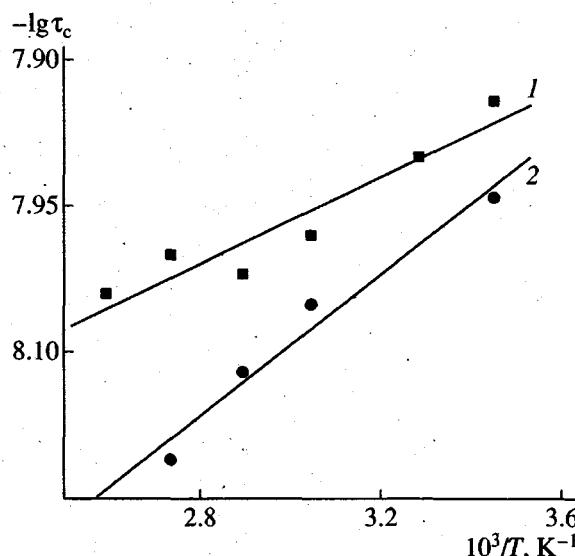


Рис. 5. Температурные зависимости времени корреляции вращения спинового зонда в ТАЦ с содержанием аэросила 1 (1) и 60% (2).

менее, из рис. 5 следует, что наполнение оказывает заметное влияние на молекулярную динамику и, следовательно, на соотношение кинетических параметров процесса радикальной диссоциации. Полагают [8], что частота вращения зонда, измеренная ниже температуры стеклования, соответствует движению в микропорах. Эффективная энергия активации такой подвижности возрастает от 4.6 кДж/моль в ТАЦ до 7.6 кДж/моль в ТАЦ с 60% аэросила. Если считать, что рекомбинация радикалов в клетке лимитируется их вращательной подвижностью, то  $k_1$  имеет примерно такие же значения энергии активации. При этом условии получаем, что эффективная энергия активации выхода радикалов из клетки в ТАЦ составляет  $E_2 \approx 35.6$  кДж/моль.

Как следует из рис. 4, характер изменения стационарной концентрации радикалов в наполненных образцах зависит от содержания наполнителя. В высоконаполненном ТАЦ температурный коэффициент изменения стационарной концентрации становится отрицательным при  $T > 344$  К. В образцах, содержащих 30% аэросила, реализуется, по-видимому, промежуточный вариант температурной зависимости. В этом случае наблюдали лишь понижение эффективности образования радикалов с ростом температуры. Наоборот, при относительно низких температурах, когда преобладает квадратичный механизм гибели, выход радикалов в наполненных образцах существенно повышается. Приведенные факты позволяют сделать вывод о том, что основное влияние структурная модификация при наполнении оказывает на стадию

гибели радикалов. Вероятно, поэтому инверсия на температурной зависимости рис. 4 наблюдается примерно в области перехода квадратичного механизма гибели радикалов в линейный.

Увеличение энергии активации вращательной подвижности в наполненном ТАЦ (рис. 5) позволяет предположить, что для бимолекулярной гибели  $k_3$ , связанной с трансляционной подвижностью радикалов, энергия активации также растет ввиду взаимосвязи динамики этих движений [9]. По приблизительной оценке увеличение  $E_3$  с 44 до 47 кДж/моль должно приводить к наблюдаемому увеличению стационарной концентрации радикалов при 320–340 К в наполненном ТАЦ по сравнению с исходным полимером.

Падение концентрации радикалов при высоких температурах в ТАЦ с 60% аэросила возможно, если допустить увеличение энергии активации их линейной гибели с  $E'_3 \approx 68$  до 124 кДж/моль при введении наполнителя. Столь резкое увеличение эффективной энергии активации гибели может быть следствием замедления молекулярной релаксации в граничных слоях [10], которая должна стимулировать изменение валентных углов и длины химических связей при распаде радикалов. Действительно, превращение радикалов по реакции (4) требует, по всей видимости, значительной пространственной перестройки химической структуры, связанной с вращением объемных фенильных групп. При этом запаздывание процесса перегибридизации химических связей относительно акта радикального распада эквивалентно увеличению энергии активации реакции [11].

Таким образом, выход стабильных радикалов при термодиссоциации дифталоилэтана весьма чувствителен к молекулярной организации наполненной полимерной системы. В этой связи температурную зависимость стационарной концентрации радикалов, по-видимому, можно рассматривать в качестве характеристики степени структурных изменений полимера при наполнении.

Авторы выражают благодарность Л.М. Писаренко за предоставленный для проведения исследований образец дифталоилэтана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов Е.Я., Воротников А.П., Пустошний В.П., Парийский Г.Б., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2059.
2. Давыдов Е.Я., Заиков Г.Е. // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 3. С. 66.
3. Писаренко Л.М., Никулин В.И., Гагарина А.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 6. С. 1237.

4. Худяков И.В., Писаренко Л.М., Гагарина А.Б., Кузьмин В.А., Эмануэль Н.М. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 6. С. 1390.
5. Никулин В.И., Писаренко Л.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 1. С. 151.
6. Давыдов Е.Я., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 977.
7. Липатов Ю.С., Привалко В.П., Шаров А.Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 6. С. 1403.
8. Kovarskii A.L., Wasserman A.M., Buchachenko A.L. // Molecular Motion in Polymers by ESR / Ed. by Boyer R., Keinath S. Michigan: MMI Press, 1979. P. 54.
9. Вассерман А.М., Барацкова И.И., Ясина Л.Л., Пудов В.С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2083.
10. Малинский Ю.М. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 8. С. 1511.
11. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. С. 141.

## Kinetics of Diphthaloylethane Dissociation in Filled Cellulose Triacetate

E. Ya. Davydov, V. P. Pustoshnyi, A. P. Vorotnikov, L. S. Pustoshnaya, and G. B. Pariiskii

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

**Abstract**—The kinetic laws of the thermal dissociation of 1,2-bis(4'-dimethylaminophenyl)diphthaloylethane to generate stable radicals in cellulose triacetate at 320–370 K, as dependent on the content of filler (aerosil), were studied. It was established that the filler strongly affects the pattern of the temperature dependence for the yield of radicals. The kinetic parameters of the radical dissociation are determined by a change in the polymer structure during formation of boundary layers.