

УДК 541(64+127+515):546-121

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАДИКАЛОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА<sup>1</sup>

© 2006 г. В. Л. Вязовкин, В. М. Сюткин

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

Поступила в редакцию 31.03.2005 г.

Принята в печать 16.08.2005 г.

В пленках ПММА изучена кинетика окисления полимерных радикалов и азобензолнитренов молекулярным кислородом, растворенным в полимере. Радикалы получали при 77 К, облучая полимер УФ-светом, быстрыми электронами и  $\gamma$ -квантами. Концентрацию кислорода варьировали от  $4.5 \times 10^{18}$  до  $3.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , температуру реакции – от 90 до 130 К. Реакцию проводили в избытке кислорода. Показано, что кинетика окисления радикалов не зависит от вида излучения, стимулирующего их образование, и совпадает с кинетикой окисления азобензолнитренов, равномерно растворенных в полимере. Сделано заключение, что структура полимера вблизи радикалов практически не отличается от структуры основного массива полимера. Энергия активации коэффициента диффузии кислорода, рассчитанная из кинетики окисления радикалов, равна ~30 кДж/моль.

### ВВЕДЕНИЕ

Диффузию молекулярного кислорода в ПММА изучали разными методами (см. работы [1–7] и ссылки в них). На рис. 1 приведены все известные нам из литературы средние значения  $\lg D$  для низких температур [1, 2, 4, 7], а также в качестве примера значения  $\lg D$  из работы [5] для температур, близких к комнатной. Коэффициент диффузии кислорода при комнатной температуре [5] практически совпадает со значением  $D$  из других работ (см., например, работу [6] и ссылки в ней). Из рис. 1 видно, что все значения  $\lg D$ , кроме полученных в работе [1] для температурного интервала 105–130 К, укладываются на одну прямую линию. Энергия активации коэффициента диффузии, согласно работе [1], равна 14.5 кДж/моль, что почти в 2 раза меньше значений, полученных в работах [2, 4, 5, 7].

В работе [1] столь сильное различие результатов связали с особенностями стабилизации радикалов в ПММА. Дело в том, что в этой работе

значения  $\lg D$  вычисляли из кинетики окисления полимерных радикалов кислородом, заранее растворенным в пленке. Радикалы получали облучением образцов  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ . Кинетику реакции измеряли в избытке кислорода при концентрации последнего  $2.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и выше. Это означает, что среднее расстояние, которое должны преодолевать молекулы кислорода до встречи с радикалом, не превышает 35 Å. Следовательно, кинетика окисления радикалов определяется диффузией кислорода в окрестности радикалов. Предполагалось [1], что радикалы стабилизируются в дефектных участках полимера, поэтому диффузионные свойства кислорода, рассчитанные из кинетики окисления таких радикалов, не имеют ничего общего с диффузией кислорода в самом ПММА.

В работах [5, 7] коэффициент диффузии кислорода также вычисляли из кинетики окисления радикалов. Однако в указанных исследованиях кислород натекал в пленку ПММА снаружи, из газовой фазы. Среднее расстояние, которое в данном случае необходимо пройти молекуле кислорода до встречи с радикалом, составляло около десяти микрон. Поэтому различная температурная зависимость кинетики окисления радикалов, наблюдавшаяся разными авторами (рис. 1), может

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-33125).

E-mail: syutkin@ns.kinetics.nsc.ru (Сюткин Владимир Михайлович).

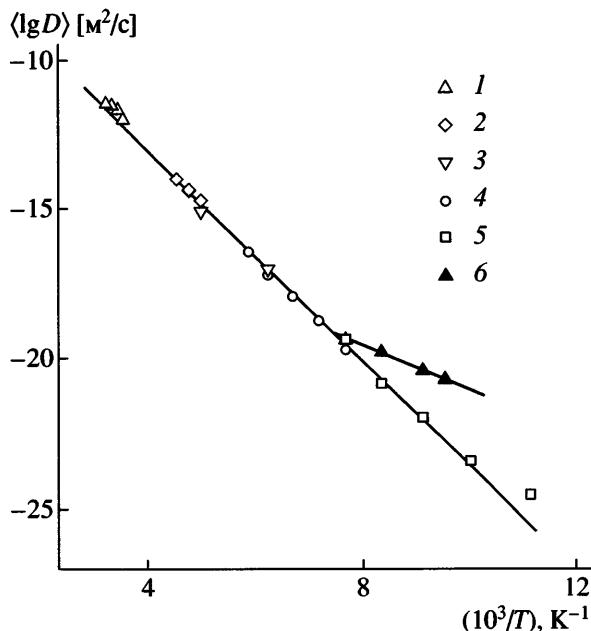


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в ПММА. Средние значения  $\lg D$  вычислены из кинетики окисления радикалов (1 [5], 3 [7], 6 [1]), тушения фосфоресценции фенантрена (2 [7], 4 [2]), ухода молекулы кислорода из сферы тушения люминесценции антрацена (5 [4]). Кислород перед началом процесса находился снаружи пленки (1–3), был растворен в пленке (4, 6), освобождался фоторазложением эндопероксида антрацена (5).

быть обусловлена разным масштабом диффузионных перемещений кислорода. Кроме того, измерения в работах [1, 5, 7] проведены в различных температурных интервалах. Это обстоятельство надо принимать во внимание, поскольку в работе [8] предложена модель диффузии молекул, в которой энергия активации коэффициента диффузии зависит от температуры (неаррениусская диффузия). Ключевое положение модели заключается в том, что кислород вызывает перестройку среды вокруг себя, и эта перестройка запаздывает по отношению к диффузионному прыжку молекул кислорода. Модель позволяет без предположения о стабилизации радикалов в дефектных участках полимера описать весь набор данных, представленных на рис. 1 [8]. Однако в настоящее время нет экспериментальных доказательств, что структура полимера перестраивается при столь низких температурах.

В данной работе проверена гипотеза, согласно которой при радиолизе ПММА полимерные ра-

дикалы стабилизируются в дефектных участках полимера [1]. Исследована кинетика окисления азобензолнитренов молекулярным кислородом, растворенным в полимере. Дело в том, что предшественник нитренов, п-фенил-азо-фенилазид, вероятнее всего, равномерно растворен в полимере, поскольку его добавляли в раствор ПММА на стадии приготовления пленки. Азид практически полностью переводили светом в нитрены, поэтому они также равномерно растворены в полимере. Следовательно, кинетика окисления нитренов должна определяться диффузией кислорода в самом ПММА. Изучена также кинетика окисления радикалов. Поскольку механизм стабилизации радикалов может зависеть от вида излучения, стимулирующего образование радикалов, использовали разное излучение: УФ-свет, быстрые электроны,  $\gamma$ -кванты. Сравнение температурной зависимости кинетики окисления азобензолнитренов и радикалов позволило ответить на вопрос, отличается упаковка макромолекул в местах стабилизации радикалов от структуры основного массива полимера или нет. Обсуждается также вопрос о применимости модели неаррениусской диффузии частиц [8] к диффузии кислорода в ПММА.

В работе [3] уже изучали кинетику окисления азобензолнитренов в пленках ПММА. Показано, что форма кинетических кривых и зависимость скорости гибели азобензолнитренов от концентрации растворенного кислорода практически не отличаются от таковых при окислении радикалов. Однако измерения были выполнены только при одной температуре (120 K).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки готовили из промышленного ПММА марки ЛСО (без пластификатора) со средней молекулярной массой, равной  $(6.6 \pm 0.2) \times 10^4$ . В 18 мл хлороформа или дихлорэтана растворяли 2 г полимера в виде гранул размером около 2 мм при интенсивном перемешивании в течение 12 ч. Готовый раствор равномерно разливали по горизонтальной стеклянной подложке так, что после испарения растворителя (через 40–60 мин) на ней образовывалась пленка толщиной 20–30 мкм. Пленку отделяли от подложки, помещали между слоями фильтровальной бумаги и в течение 1 суток сушили на воздухе. После этого пленку выдерживали в течение 3 суток в вакууме (при дав-

лении  $10^{-3}$  мм рт. ст.) для удаления следов растворителя из полимера.

Пленки ПММА с п-фенил-азо-фенилазидом готовили следующим образом. Сначала азид растворяли в ацетоне (концентрация азида 0.07 моль/л), а затем 0.2 мл этого раствора добавляли в раствор ПММА в хлороформе. Полученный раствор интенсивно перемешивали в течение нескольких часов. Пленку готовили как описано выше. Концентрация азида в сухом полимере составляла  $4 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Методика синтеза п-фенил-азо-фенилазида описана ранее [3].

Для кинетических исследований полоски пленки шириной 12 мм и длиной до 100 мм скручивали в рулон и помещали в кварцевые ампулы с внутренним диаметром 3.5 мм. Ампулы подсоединяли к баллону со сжатым кислородом. Полимер выдерживали в атмосфере кислорода при комнатной температуре в течение 1 ч. За это время пленка равномерно насыщалась кислородом. Давление газа варьировали от 1 до 6 атм. Концентрацию кислорода в образцах рассчитывали как произведение величины давления газа при насыщении и известной растворимости кислорода в ПММА, равной  $4.5 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup> атм<sup>-1</sup> [9]. После насыщения полимера кислородом нижнюю половину ампулы погружали в жидкий азот для быстрого охлаждения пленки до 77 К, затем ампулу отсоединяли от баллона с кислородом и присоединяли к вакуумной линии. После откачки воздуха из ампулы ее заполняли гелием под давлением 100–200 мм рт. ст. и запаивали. Герметизация ампул предотвращала конденсацию внутри них кислорода из воздуха во время хранения при 77 К. Дело в том, что скопившийся в ампуле жидкий кислород вскипает при разогреве ампулы до температуры выше 90 К, что может привести к смешению образца внутри нее. Гелий обеспечивает теплообмен между стенками ампулы и полимером.

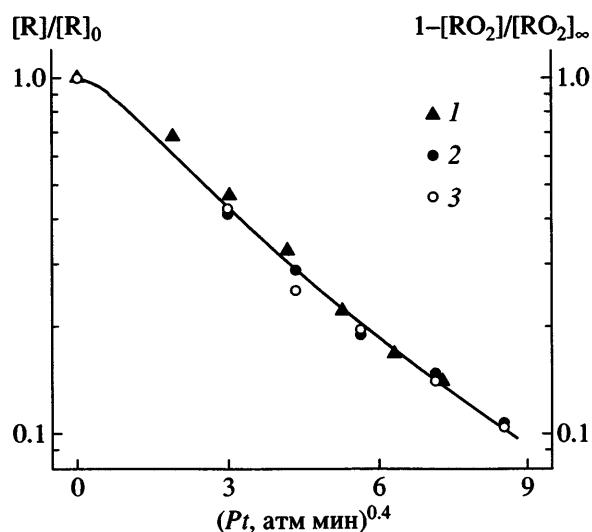
Полимерные радикалы в пленках создавали при 77 К, используя УФ-свет, быстрые электроны или  $\gamma$ -кванты. УФ-фотолиз выполняли фокусированным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000, пропущенным через слой воды толщиной 10 см для фильтрации теплового излучения лампы. Время облучения 40 мин. Облучение образцов электронами осуществляли на линейном ускорителе электронов с энергией

3 МэВ. Время облучения равно 1 мин при средней мощности дозы 12 Мрад/ч.  $\gamma$ -Облучение полимера проводили тормозным излучением электронов с максимумом спектра вблизи 1 МэВ. Источником излучения служил линейный ускоритель электронов ЭЛВ-6 с энергией 1.4 МэВ с tantalовой мишенью. Время облучения составляло 12 мин при мощности дозы 1 Мрад/ч. Во всех случаях концентрация полимерных радикалов не превышала  $5 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. После радиолиза захваченные электроны отсвечивали видимым светом с длиной волны более 400 нм, для чего использовали фокусированный свет ртутной лампы ДРШ-1000, пропущенный через стеклянные светофильтры и слой воды толщиной 10 см. Предварительно мы убедились, что видимый свет никак не действует на полимерные радикалы.

Азобензолнитрены получали при 77 К фоторазложением ( $\lambda = 365$  нм) п-фенил-азо-фенилазида. Время облучения (40 мин) было выбрано таким, чтобы азид практически полностью превращался в нитрен. Предварительно мы убедились, что под светом с такой длиной волны в образцах не образуются полимерные радикалы.

Концентрацию радикалов и нитренов в образце измеряли методом ЭПР. Спектры ЭПР в виде первой производной сигнала записывали при 77 К на спектрометрах трехсантиметрового диапазона РЭ-1306 и ЭПР-3 "Сибирь". Мощность СВЧ-поля, подаваемого в резонатор, и амплитуду модуляции подбирали такими, чтобы искажение сигнала было пренебрежимо малым. Интенсивность сигнала нормировали на интенсивность сигнала от эталонного образца  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , помещенного в резонатор спектрометра.

При облучении ПММА в нем стабилизируются различные радикалы [10]. Спектр ЭПР облученного полимера сильно зависит от его чистоты (количества остаточного мономера, степени деструкции полимера). В изученных нами пленках независимо от источника излучения, стимулирующего образование радикалов, наиболее интенсивным является спектр, состоящий из семи линий [10]. Линии отстоят друг от друга на расстоянии ~22 Гц. Соотношение их интенсивностей можно оценить как биномиальное. Крайние высокопольные линии спектра не искажаются спектром пероксидного радикала, поэтому концентрацию полимерных радикалов измеряли по высоте ли-



**Рис. 2.** Кинетика гибели полимерных радикалов (1, 2, левая ось ординат) и кинетика накопления пероксидных радикалов (3, правая ось ординат) в пленках ПММА при 130 К. Оси ординат – в логарифмическом масштабе. Пленки готовили из раствора ПММА в хлороформе. Радикалы получали облучением образцов УФ-светом. Давление насыщения полимера кислородом 1 (1) и 3 атм (2, 3). Сплошной линией показан результат аппроксимации экспериментальных данных кинетическим законом (1) с нормальным распределением  $\ln k$ .

ний. За накоплением пероксидных радикалов следили по интенсивности  $g_{\perp}$ -компоненты их спектра ЭПР. Надо заметить, что спектры ЭПР образцов, подвергнутых разному излучению, отличаются друг от друга шириной линий и наличием дополнительных линий с низкой интенсивностью в центральной части спектра.

Спектр ЭПР азобензолнитренов регистрируется в виде асимметричной линии шириной  $\sim 150$  Гц в поле 6200 Гц. Подобные спектры характерны для нитренов и карбенов с триплетным основным состоянием (см. работу [11] и ссылки в ней). Концентрацию нитренов в образце измеряли по амплитуде этой линии спектра.

Реакцию проводили вне резонатора спектрометра в термостабилизированной струе азота. Температуру образцов контролировали с точностью  $\pm 0.2$  К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В пленках, содержащих кислород, падение интенсивности сигнала ЭПР полимерных радикалов

сопровождается ростом интенсивности сигнала пероксидного радикала. Суммарное количество радикалов при этом не меняется. На рис. 2 в качестве примера показана кинетика гибели полимерных радикалов (точки 2) и кинетика накопления пероксидных радикалов (точки 3) при 130 К в пленке, насыщенной кислородом при давлении 3 атм. Видно, что кинетические кривые практически совпадают. Следовательно, исчезновение полимерных радикалов происходит только в результате их окисления кислородом.

Несмотря на псевдопервый порядок реакции, ее кинетика не описывается экспоненциальным законом (рис. 2). Это обусловлено кинетической неэквивалентностью радикалов [9]. Такой вывод следует из наблюдаемой зависимости кинетики реакции от концентрации кислорода. Действительно, если разные подансамбли радикалов имеют разную константу скорости, то кинетика гибели радикалов записывается в виде

$$C(t)/C_0 = \int g(k) \exp(-kPt) dk, \quad (1)$$

где  $g(k)$  – функция распределения по константам скорости. Чем шире функция  $g(k)$ , тем сильнее кинетика реакции отличается от экспоненциального закона. Поскольку концентрация кислорода  $P$  и время реакции  $t$  входят в подынтегральное выражение в формуле (1) как сомножители, результат интегрирования по  $k$  является некоторой функцией величины  $Pt$  (впервые на это указано в работе [12]). Следовательно, когда неэкспоненциальная кинетика реакции обусловлена распределением по константам скорости, кинетические кривые гибели радикалов в образцах с разной концентрацией кислорода должны ложиться на одну кривую в координатах  $(C/C_0, f(Pt))$ , где  $f$  – произвольная функция. На рис. 2 также показана кинетика гибели полимерных радикалов при 130 К в пленках, насыщенных кислородом при давлении 1 атм (точки 1) и 3 атм (точки 2). Ось абсцисс рисунка является степенной функцией от  $Pt$ . Совпадение кинетических кривых свидетельствует о том, что неэкспоненциальная кинетика реакции обусловлена распределением по константам скорости.

Опишем кратко наиболее вероятную причину кинетической неэквивалентности радикалов. При низких температурах свободная миграция молекул кислорода по объему полимера возмож-

на только при наличии в нем большого количества полостей атомного масштаба длины, в которых может поместиться молекула кислорода. Диффузия идет посредством термически активированных прыжков через потенциальные барьеры, разделяющие соседние полости. Беспорядок в структуре приводит к тому, что барьеры между разными парами соседних полостей имеют разную высоту, и, как следствие, скорость прыжка частицы между соседними полостями варьируется на много порядков по величине. Поскольку пути диффузии частиц на большие расстояния проходят через наиболее низкие барьеры, одни участки среды являются более доступными для блуждающих частиц, чем другие. По этой причине частота встреч блуждающих частиц с радикалом зависит от его местоположения. Отметим, что распределение по константам скорости может наблюдаться даже в среде со случайным беспорядком [13, 14].

На рис. 3 показана кинетика окисления полимерных радикалов (точки 1, 2) и азобензолнитренов (точки 3) при 110 К. Видно, что время реакции окисления нитренов отличается от времени реакции окисления радикалов не более, чем в 1.5 раза. Эта разница лежит в пределах воспроизводимости кинетических кривых в образцах, приготовленных из разных пленок, либо из разных фрагментов одной пленки.

Для анализа температурной зависимости кинетики реакции мы аппроксимировали экспериментальные данные кинетическим законом (1) с логарифмически нормальным распределением по константам скорости:

$$g(k)dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\ln k - \langle \ln k \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) d\ln k$$

Это распределение имеет два свободных параметра: среднее значение натурального логарифма константы скорости  $\langle \ln k \rangle$  и его дисперсию  $\sigma$ . Оценку значений указанных параметров получали методом наименьших квадратов.

Результаты такой аппроксимации представлены на рис. 2 и 3 сплошными линиями. Величина дисперсии кривой на рис. 2 равна  $3.0 \pm 0.3$  и совпадает со значением  $\sigma$  из работы [1]; величина дисперсии кривой на рис. 3 равна  $3.3 \pm 0.4$ . Такое же значение дисперсии получено при температурах

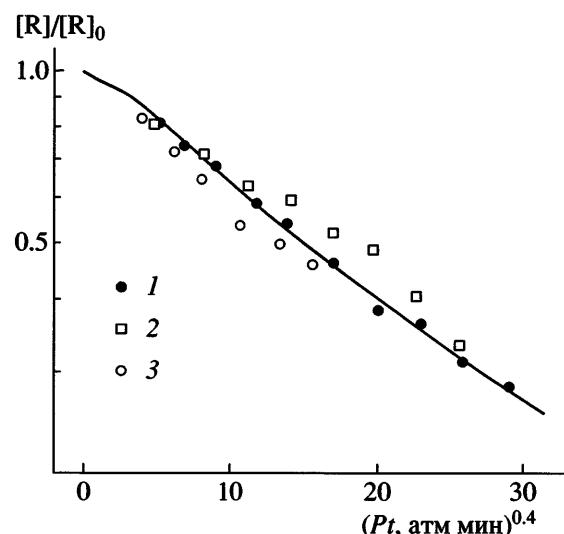


Рис. 3. Кинетика окисления полимерных радикалов (1, 2) и азобензолнитренов (3) в пленках ПММА при 110 К. Ось ординат – в логарифмическом масштабе. Пленки готовили из раствора ПММА в хлороформе (1, 3) и в дихлорэтане (2). Радикалы получали облучением образцов У-квантами (1) и электронами (2). Давление насыщения полимера кислородом 4 (1), 3 (2) и 6 атм (3). Сплошной линией показан результат аппроксимации экспериментальных данных 1 кинетическим законом (1) с нормальным распределением  $\ln k$ .

120 К и ниже для кинетики окисления радикалов в пленках, облученных электронами или УФ-светом, а также для кинетики окисления азобензолнитренов. Влияние растворителя (хлороформ или дихлорэтан) на величину  $\sigma$  также не обнаружено. Следовательно, радикалы и азобензолнитрены имеют одинаковую кинетическую неэквивалентность в реакции окисления молекулярным кислородом. Это означает, что беспорядок структуры полимера одинаков как в местах расположения нитренов, так и в местах стабилизации радикалов.

На рис. 4 приведены полученные при аппроксимации экспериментальных данных значения  $\langle \ln k \rangle$ . Видно, что при одной и той же температуре значения  $\langle \ln k \rangle$  для реакции окисления радикалов (независимо от источника излучения, стимулирующего их образование), а также для реакции окисления нитренов практически не отличаются друг от друга. Кроме того видно, что значения  $\langle \ln k \rangle$  при разных температурах удовлетворительно укладываются на одну прямую линию, наклон которой соответствует средней энергии активации реакции 28.5 кДж/моль. Поскольку реакция

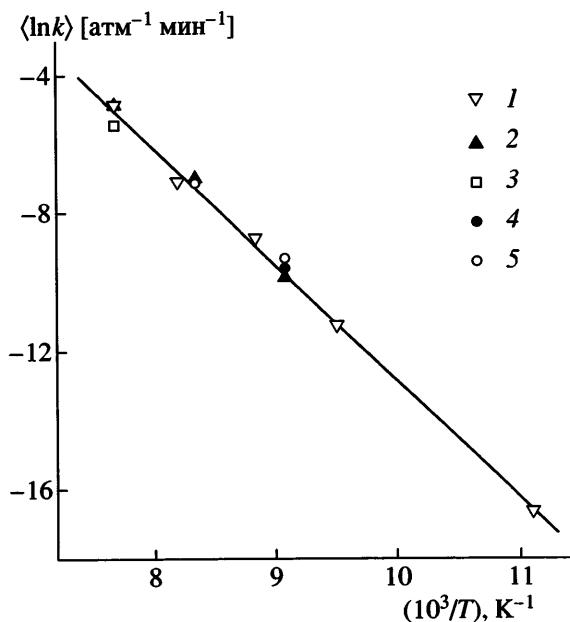


Рис. 4. Температурная зависимость констант скорости реакции окисления радикалов (1–4) и азобензолнитренов (5) в пленках ПММА. Пленки готовили из раствора ПММА в хлороформе (1, 4, 5) и в дихлорэтане (2, 3). Радикалы получали облучением образцов УФ-светом (1), электронами (2) и  $\gamma$ -квантами (3, 4). Прямая линия имеет наклон, соответствующий средней энергии активации реакции 28.5 кДж/моль.

окисления радикалов контролируется диффузией кислорода, температурная зависимость кинетики реакции определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии кислорода. Полученная нами для температурного диапазона 90–130 К энергия активации диффузии кислорода совпадает с величиной энергии активации, полученной в работе [4]. Кроме того, она практически не отличается от значения энергии активации диффузии кислорода при высоких температурах. Таким образом, в изученных нами пленках полимерные радикалы, как и нитрены, вероятнее всего, стабилизируются в основном массиве полимера, а не в областях, существенно отличающихся от него упаковкой макромолекул. Кинетика окисления радикалов контролируется диффузией кислорода в полимере.

Сравним теперь скорость диффузии кислорода в изученных нами пленках с литературными данными. В однородной среде константа скорости диффузионно-контролируемых реакций связана с коэффициентом диффузии подвижного реагента уравнением  $k = 4\pi\rho D$  ( $\rho$  – расстояние меж-

ду реагирующими частицами, при котором происходит реакция). В неоднородной среде, где реакция характеризуется широким набором констант скорости, из кинетики процесса можно оценить только параметры функции распределения по константам скорости. В случае  $\langle \ln k \rangle$ -распределения скорость реакции характеризуется параметром  $\langle \ln k \rangle$ . Соотношение между  $\langle \ln k \rangle$  и  $D$  зависит от топологии диффузионных путей кислорода, которая в свою очередь зависит от характера неоднородности среды [13]. Поскольку эти свойства ПММА не известны, мы провели грубую оценку коэффициента диффузии кислорода, используя уравнение  $\langle \ln k \rangle$ . Считали, что  $\rho = 3 \text{ \AA}$ . Оценка значения  $\lg D$  равна  $-22.1 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{с}$  при 110 К и  $-21 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{с}$  при 120 К. Эти значения практически совпадают с оценкой  $\lg D$  в работе [4]:  $-21.9 \text{ м}^2/\text{с}$  при 110 К и  $-20.8 \text{ м}^2/\text{с}$  при 120 К (рис. 1).

Полученная нами энергия активации коэффициента диффузии кислорода почти в 2 раза превышает значение энергии активации из работы [1] (рис. 1). Причиной столь сильного различия результатов является, вероятнее всего, процедура приготовления пленки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы проверили гипотезу, согласно которой в пленках ПММА имеются дефектные области размером несколько десятков ангстрем, в которых диффузия кислорода имеет энергию активации 14.5 кДж/моль и где стабилизируются при радиолизе полимерные радикалы [1]. С этой целью была изучена кинетика окисления полимерных радикалов и азобензолнитренов молекулярным кислородом, растворенным в полимере. Показано, что кинетика окисления радикалов совпадает с кинетикой окисления азобензолнитренов, которые, вероятнее всего, равномерно растворены в полимере, а кинетика их окисления определяется диффузией кислорода в самом ПММА. Следовательно, в изученных нами пленках структура полимера в местах стабилизации радикалов не отличается от структуры основного массива полимера.

Мы нашли, что в ПММА энергия активации диффузии кислорода в температурном диапазоне 90–130 К равна  $\sim 30$  кДж/моль и слабо отличается от энергии активации диффузии кислорода при

высоких температурах. Следовательно, для применения модели неаррениусовской диффузии частиц [8] к диффузии кислорода в ПММА нет оснований.

Авторы благодарны Б.В. Большакову (Институт химической кинетики и горения СО РАН) за любезно предоставленный п-фенил-азо-фенилазид и А.И. Корчагину (Институт ядерной физики СО РАН) за помощь в облучении образцов на ускорителе ЭЛВ-6.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasenkov S.V., Bagryansky V.A., Korolev V.V., Tolkatchev V.A.* // Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 38. № 2. P. 191.
2. *Bagryansky V.A., Korolev V.V., Tolkatchev V.A., Bashin N.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 9. P. 951.
3. *Кондратенко Е.В., Большаков Б.В., Толкачев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1267.
4. *Korolev V.V., Mamaev A.L., Bol'shakov B.V., Bashin N.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 1. P. 127.
5. *Kaptan H.Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 7. P. 1203.
6. *Poulsen L., Ogilby P.R.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 12. P. 2573.
7. *Vyazovkin V.L., Korolev V.V., Syutkin V.M., Tolkatchev V.A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 77. № 2. P. 293.
8. *Сюткин В.М.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1782.
9. *Багрянский В.А., Толкачев В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 909.
10. *Виноградова В.Г., Шелимов Б.Н., Фок Н.В.* // Химия высоких энергий. 1968. Т. 2. № 2. С. 128.
11. *Вертиц Дж., Болтон Дж.* Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
12. *Заскульников В.М., Толкачев В.А.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 263.
13. *Syutkin V.M.* // Chem. Phys. 1999. V. 248, № 2–3. P. 213.
14. *Сюткин В.М.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 7. С. 38.

#### **Kinetics of Polymer Radical Oxidation with Molecular Oxygen in Poly(methyl methacrylate) Films**

**V. L. Vyazovkin and V. M. Syutkin**

*Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. Institutskaya 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

**Abstract**—In poly(methyl methacrylate) films, the kinetics of the oxidation of polymeric radicals and azobenzenenitrenes with molecular oxygen dissolved in the polymer is studied. The free radicals are produced at 77 K by irradiating the polymer with UV light, fast electrons, or  $\gamma$  rays. The concentration of oxygen is varied from  $4.5 \times 10^{18}$  to  $3.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ; the temperature of the reaction, from 90 to 130 K. The reaction is carried out in excess oxygen. The kinetics of radical oxidation is shown to be independent of the type of radiation that stimulates the formation of radicals and coincides with the kinetics of the oxidation of azobenzenenitrenes, which are uniformly dissolved in the polymer. It is concluded that the structure of the polymer in the vicinity of the radicals is virtually the same as the structure of the polymer bulk. The activation energy of the oxygen diffusion coefficient calculated according to the radical oxidation kinetics amounts to  $\sim 30 \text{ kJ/mol}$ .