

А. И. МИХАЙЛОВ, С. И. КУЗИНА,
А. Ф. ЛУКОВНИКОВ, член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

**ЯВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОСТАНОВКИ ПРИ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ МАКРОРАДИКАЛОВ В
ПОЛИСТИРОЛЕ**

В изотермических условиях скорость твердофазных реакций часто резко уменьшается со временем уже на небольших глубинах превращения, и возобновление реакции практически возможно лишь с повышением температуры. При этом остановка реакции носит кинетический характер и обычно не связана с установлением равновесия. Впервые с таким явлением кинетической остановки твердофазных реакций столкнулись (¹⁻⁴) в процессах отжига радиационных дефектов в твердых телах. В настоящей работе с этой точки зрения исследована реакция окисления макрорадикалов R[•] кислородом.

Опыты проводили на промышленном полистироле (мол. вес $2,5 \cdot 10^5$). Чтобы избежать влияния эффектов макродиффузии O₂, использовали порошки полистирола (размер частиц $\sim 0,2$ мм), насыщенные кислородом

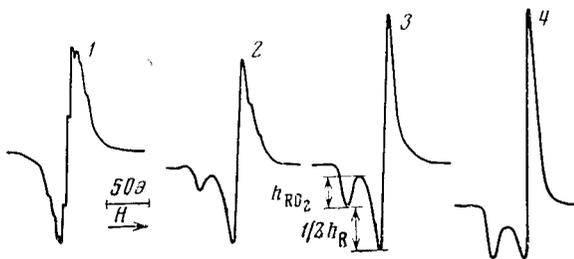


Рис. 1. Изменение спектров э.п.р. в облученном у.-ф. полистироле (при 77° К); 2, 3, 4 — окисленные образцы.
1 — $\theta = 0$; 2 — $\theta = 0,3$; 3 — $\theta = 0,8$; 4 — $\theta = 1$

(хранение на воздухе при 300° К). Генерацию радикалов проводили облучением образцов полистирола полным спектром лампы ДРШ-1000 в течение 2 час. в кварцевых ампулах при 77° К. Образцы термостатировали в струе газообразного азота. Спектры э.п.р. регистрировали на спектрометре ЭПР-2 ИХФ при 77° К.

Основное внимание было сосредоточено на низкотемпературном окислении макрорадикалов, и не обсуждалась структура первоначальных радикалов R[•]. Отметим лишь, что в отличие от низкотемпературного радиоллиза в облученном у.-ф. полистироле (рис. 1) отсутствуют радикалы циклогександенильного типа, образующиеся при присоединении атома H[•] к фенильному кольцу.

В процессе окисления облученных образцов спектры э.п.р. представляют собой суперпозицию сигналов, обусловленных перекисными радикалами RO₂[•] (асимметричный синглет с анизотропным g-фактором) и радикалами R[•] соответственно (рис. 1, 2, 3). Степень окисления $\theta = [RO_2^{\bullet}] / ([RO_2^{\bullet}] + [R^{\bullet}]) = h_{RO_2} \beta_{RO_2} / (S_{RO_2} + S_R)$, h_{RO_2} — амплитуда пика при $g = g_{II}$, где сигнал RO₂[•] в наименьшей степени перекрывается со спектром R[•] (см. рис. 1, 3). Коэффициент формы $\beta_{RO_2} = S_{RO_2} / h_{RO_2}$ определен при $\theta = 1$; S_{RO₂} и S_R — площади спектров RO₂[•] и R[•] соответственно (⁶). При

$\theta \geq 0.8$ удобнее определять величину $S_R = h_R \beta_R$ (рис. 1, 3), где $\beta_R = (S_R / h_R)$ для $\theta = 0$.

Начальная концентрация $[R]_0 \sim 10^{17} \text{ г}^{-1}$, или в пересчете на светопоглощающий слой полимера (толщиной 10μ (⁵)) $[R]_0 \sim 10^{13} \text{ г}^{-1}$. Как видно из (рис. 1), при 77° K RO_2^* не образуются. Однако уже при небольшом разогреве образца ($\sim 90^\circ \text{ K}$) первоначальные радикалы начинают окисляться, и в спектре э.п.р. появляются линии сигнала RO_2^* (рис. 1, 2, 3).

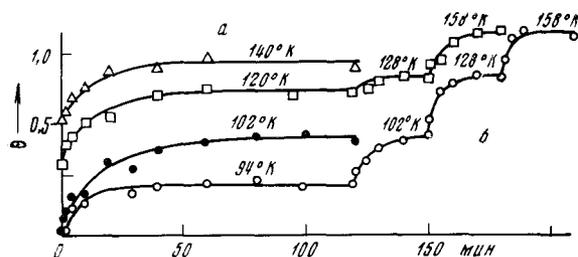


Рис. 2. Изменение степени окисления $\theta = [\text{RO}_2^*] / ([\text{RO}_2^*] + [R^*])$ макрорадикалов в облученном у-ф. полистироле (при 77° K)

Следует отметить, что отсутствие RO_2^* при фотоллизе свидетельствует о том, что разогрев в этих условиях не превышает $10\text{--}15^\circ$. В изотермических условиях скорость окисления макрорадикалов резко падает со временем и кинетические кривые образуют горизонтальное плато. Таким образом, при заданной температуре в реакцию окисления может вступить лишь часть $\theta_{\text{ст}}$ макрорадикалов, остальные практически остаются не окисленными (рис. 2). При повышении температуры образца реакция возобновляется, причем величина $\theta_{\text{ст}}$ является функцией температуры, а не способа разогрева. Из рис. 2б видно, что «предельная» степень окисления $\theta_{\text{ст}}$ практически одинакова для образцов, разогретых сразу до заданной температуры или в несколько этапов.

На рис. 3а приведена кривая $\theta_{\text{ст}}(T)$ размораживания. Как видно, прирост перекисных радикалов наблюдается в широком интервале температур ($90\text{--}180^\circ \text{ K}$). При этом радикалы R^* количественно переходят в перекисные, так что общая концентрация радикалов сохраняется постоянной $[R^*] + [\text{RO}_2^*] = [R]_0$. Поскольку почти все радикалы переходят в перекисные и, кроме того, окисление предварительно вакуумированных образцов полимера начинается (после напуска воздуха при 77° K) при более высоких температурах ($\sim 120^\circ \text{ K}$), то в наших условиях окисление радикалов идет за счет кислорода, заранее растворенного в полимере, и его концентрация $[\text{O}_2]_p < [R^*]_0$. Дальнейшее повышение температуры приводит к гибели радикалов (рис. 3а, при $T > 180^\circ \text{ K}$), причем кинетика рекомбинации также имеет ступенчатый характер.

Таким образом, уменьшение скорости изотермического окисления макрорадикалов не связано с недостатком кислорода в образце полимера, а определяется, по-видимому, кинетикой твердофазных процессов. Кинетические кривые при этом не описываются обычными соотношениями формальной кинетики. В (²) показано, что подобная остановка может свидетельствовать о том, что реагирующие частицы нельзя

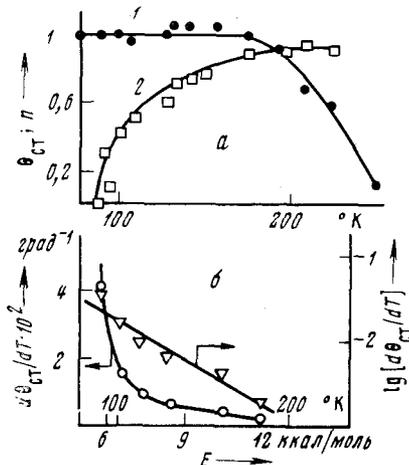


Рис. 3. а — кривая «размораживания» для суммарной концентрации радикалов $n_{\text{ст}}(T) = [R^*] + [\text{RO}_2^*]$ (1) и для степени окисления $\theta_{\text{ст}}(T) = [\text{RO}_2^*]_{\text{ст}} / n_{\text{ст}}$ (2), время выдержки образца при заданной температуре $t_p = 30 \text{ мин.}$; б — производная функция $\theta_{\text{ст}}(T)$ и ее полулогарифмическая анаморфоза

характеризовать одной константой скорости k (как это обычно делается для реакций в газовой и жидкой фазах). По тем или иным причинам для определенных групп частиц величины k могут быть различны и отличаться, например, энергией активации лимитирующей стадии процесса $k(E) = k_0 \exp(-E/RT)$, $E_1 \leq E \leq E_2$.

Если вероятность того, что частица находится в группе с заданным значением E описывается функцией распределения $f(E)$, то выражение для кинетической кривой можно представить в виде (7, 2):

$$\theta(t, T) = \int_{E_1}^{E_2} f(E) [1 - \exp\{-k(E) [O_2]_p t\}] dE \simeq \int_{E_1}^{RT \ln k_0 [O_2]_p} f(E) dE \quad (1)$$

при $k(E_1) [O_2]_p t \gg 1$, $k(E_2) [O_2]_p t \ll 1$. Таким образом, восстановив по кривой размораживания (рис. 3а) $\theta_{cr}(T) = \theta(t \equiv t_p, T)$, вид функции распределения $f(E) = f(\beta T) = \beta^{-1} d\theta_{cr} / dT$, где $\beta = R \ln k_0 t_p [O_2]_p$, можно получить аналитическое выражение для кинетической кривой $\theta(t, T)$. Как видно из рис. 3б, производная $d\theta_{cr} / dT$ хорошо спрямляется в координатах $\lg d\theta_{cr} / dT$, T и $j(E)$, следовательно, может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией $f(E) = A e^{-\gamma E}$, где $A = \gamma e^{-E_1 \gamma}$ из условия нормировки

$$\int_{E_1}^{\infty} f(E) dE = 1.$$

Из наклона прямой (рис. 3б) получаем $\gamma\beta = 2,7 \cdot 10^{-2}$ град $^{-1}$. Подставляя $f(E)$ в (1), имеем

$$\theta(t, T) = \int_{E_1}^{RT \ln k_0 [O_2]_p} A e^{-\gamma E} dE = 1 - e^{E_1 \gamma} (k_0 t [O_2]_p)^{-\gamma RT}, \quad (2)$$

$$\lg(1 - \theta) = E_1 \gamma / 2,3 - \gamma RT \lg(k_0 t [O_2]_p), \quad (3)$$

т. е. кинетическая кривая должна спрямляться в координатах, $\lg(1 - \theta)$, $\lg t$, что действительно подтверждает рис. 4. Из экспериментальных данных рис. 3, 4, согласно уравнению (3), получаем величины основных кинетических параметров $\gamma^{-1} = 2,25$ ккал/моль, $E_1 = 5,4$ ккал/моль, $k_0 [O_2]_p = 2 \cdot 10^{10}$ сек $^{-1}$ моль. Заметим, что практически те же значения констант ($k_0 [O_2]_p = 2 \cdot 10^{10}$ сек $^{-1}$, $E_1 = 5,6$ ккал/моль) получаются в предположении «прямоугольной» функции распределения ($f(E) \equiv A$) для начального участка кривой размораживания ($\theta \leq 0,5$), т. е. экспериментальные значения кинетических параметров слабо зависят от выбора аппроксимирующей функции.

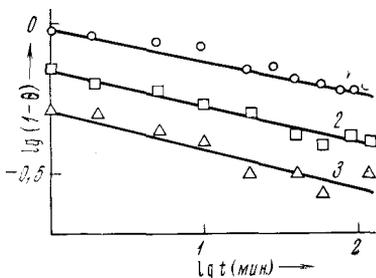


Рис. 4. Трансформация кинетических кривых: 1 — 102, 2 — 120, 3 — 140° K

Таким образом, обсуждаемая модель хорошо описывает кинетику низкотемпературного окисления макрорадикалов в полистироле, и полученные значения k_0 и E представляются вполне разумными. Если для реакций в газовой и жидкой фазах, благодаря высокой подвижности, свойства частиц усредняются и можно ввести одну константу скорости элементарного процесса для всех реагирующих частиц, то в твердом теле трансляционные перемещения реагентов крайне ограничены, и скорость процесса, по-видимому, чувствительна к микронеоднородностям твердой матрицы.

При этом полученная величина γ^{-1} , характеризующая ширину распределения $f(E)$, непосредственно отражает степень такой неоднородности. Для выяснения природы функции распределения $f(E)$ имеющихся данных недостаточно. Если в процессе низкотемпературного окисления лимитирует стадия микродиффузии, т. е. трансляционные перемещения молекул O_2 к R^{\cdot} , то можно сопоставить коэффициент микродиффузии $D_{\text{микро}} \simeq k / 4\pi\lambda$ (где $\lambda \sim 5 \text{ \AA}$) ⁽⁸⁾ с коэффициентом диффузии для макродиффузионного процесса. Так, при 373° K из ⁽⁹⁾: $D_{\text{макро}} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. С другой стороны, приняв для оценок $[O_2] \simeq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и экстраполируя величину $D_{\text{микро}}$ с энергией активации $E = E_1$, получим $D_{\text{микро}}(373^\circ \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. Такое хорошее совпадение коэффициентов макро- и микродиффузии ($D_{\text{макро}} \simeq D_{\text{микро}}$) подтверждает справедливость выбранной модели, и, следовательно, реакция низкотемпературного окисления действительно проходит в микродиффузионной области, а распределение по константам скорости отражает существование участков полимера с различной подвижностью молекул O_2 . Кроме того, это означает, что в процессах макродиффузии, исследуемых по проницаемости пленок ⁽⁹⁾, учитывается перемещение молекул кислорода лишь по самым «легким» путям. В значительной же части полимера диффузия O_2 происходит с гораздо меньшими скоростями (где $E \geq 6-7 \text{ ккал/мол}$).

Процессы окисления в полимерах обычно исследуют при сравнительно высоких температурах, где $k(E_2)$ принимает уже вполне измеримые значения, и эффекты кинетической остановки сглаживаются. Однако разница в скоростях реакций (с константами $k(E_1)$ и $k(E_2)$) может оставаться значительной, так что во многих твердофазных процессах, лимитирующихся микродиффузией реагентов, реакция может проходить, по-видимому, не равномерно по объему, а преимущественно в избранных («дефектных») местах полимерной матрицы. К таким реакциям относится окисление, привитая сополимеризация, деструкция и др. Это может оказаться существенным при рассмотрении процессов стабилизации и модификации полимерных материалов.

В заключение следует отметить, что во всех изученных случаях явление кинетической остановки наблюдается в микродиффузионной области (рекомбинация радикалов ^(1, 2), твердофазная полимеризация ^(3, 4), окисление R^{\cdot} и т. п.). Возможно, что оно характерно для диффузионных процессов в твердых телах. Поскольку в наших условиях ($T \sim 90^\circ \text{ K}$) лимитирует подвижность молекул O_2 , то константа скорости химического взаимодействия ($R^{\cdot} + O_2$) много больше, чем $k(E_1)$, и, следовательно, присоединение кислорода к R^{\cdot} в принципе можно осуществить при еще более низких температурах.

Авторы благодарны Я. С. Лебедеву за обсуждение результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
21 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Ермолаев, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 3, 58, 315 (1962). ² А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 1020 (1964); 6, 48 (1965). ³ А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, и др., ДАН, 190, 1387 (1970). ⁴ А. И. Большаков, А. И. Михайлов и др., Препринт, Черноголовка, 1971. ⁵ N. Grassie, N. A. Weir, J. Appl. Polym. Sci., 9, 963 (1965). ⁶ В. А. Толкачев, А. И. Михайлов, Приборы и техн. эксп., 6, 95 (1964). ⁷ W. Primak, J. Appl. Phys., 31, 1524 (1960). ⁸ С. Я. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245 (1967). ⁹ Т. К. Kwei, N. M. Arnheim, J. Polym. Sci. A, 2, 957 (1964).