

УДК 541.6 : 541.515

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ДЕСТРУКЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. С. Пудов и А. Л. Бучаченко

Термическая и термоокислительная деструкция большинства полимеров протекает по радикальным механизмам, поэтому стабилизация таких полимеров заключается в торможении радикальных реакций деструкции. Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы рассмотреть и проанализировать кинетику и механизм элементарных радикальных реакций деструкции и стабилизации в твердой фазе, т. с. рассмотреть совокупность реакций, составляющих основу процессов деструкции и стабилизации.

Прежде чем анализировать экспериментальные данные и давать им интерпретацию, следует, во-первых, отметить особенности радикальных реакций в твердой фазе по сравнению с реакциями в газах и жидкостях и, во-вторых, рассмотреть общие теоретические представления о кинетике твердофазных реакций.

Библиография — 83 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Кинетические особенности твердофазных радикальных реакций	130
II. Кинетика радикальных реакций деструкции и стабилизации полимеров	132
III. Связь кинетики радикальных реакций с кинетикой молекулярных движений в полимерах	152

I. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Физическая специфика твердого состояния создает определенные кинетические особенности протекания твердофазных реакций. Главные из них следующие.

1. Для реакций необходимо сближение реагирующих частиц; однако, в отличие от газовых реакций, время контакта, время жизни пары реагирующих частиц велико, так что в паре устанавливается статистическое равновесие по всем степеням свободы. Это значит, что такие пары следует рассматривать как кинетически независимые частицы; это существенно влияет на кинетику и часто видоизменяет кинетические уравнения.

2. Поскольку пары являются сравнительно долгоживущими частицами, следует рассматривать также физические элементарные акты движения реагирующих частиц (повороты, трансляции, ориентации и т. д.). Тогда оказывается, что кинетика химических реакций связана с кинетикой молекулярных движений, с физическими свойствами и структурой полимера.

3. Одни и те же химические элементарные акты в твердой фазе могут происходить с большей энергией активации, чем в газовой или жидкой фазах. Действительно, в газе или жидкости собственно химические акты (например, переход атома водорода от молекулы к радикалу) и акты перестройки структуры реагентов (например, при изменении гибридизации связей в них) происходят одновременно. В твердой фазе эти акты часто разделены во времени, так как перестройка структуры реагентов после реакции происходит значительно медленнее, чем химическая ре-

акция (за период порядка времени структурной релаксации). Это замечание относится к реагентам и в исходном, и в конечном состояниях. Практически оно означает, что элементарные реакции в твердой фазе могут идти по более высоким потенциальным поверхностям, чем те же реакции в газе или жидкости.

Общая теория кинетики твердофазных реакций должна отражать эти особенности. В самом общем случае для реакции двух реакционных центров А и В можно выделить три кинетические стадии: а) макродиффузионная, когда реагирующие частицы А (или В) неравномерно заполняют образец и происходит их диффузия за счет градиента средней концентрации; б) микродиффузионная, когда градиент концентрации отсутствует и скорость определяется частотой сближения частиц А и В, равномерно распределенных в объеме образца (при этом механизм сближения пока несуществен); результатом этой стадии является образование пары (A+B); в) собственно кинетическая стадия, когда скорость процесса определяется скоростью химического взаимодействия в паре (A+B).

Здесь под А и В можно понимать реакционные группы макромолекул и макрорадикалов, молекулы реагирующих газов, низкомолекулярных веществ, ингибиторов и т. д.

Рассмотрим сначала случай, когда имеются только две стадии — микродиффузионная и кинетическая, — т. е. когда реагирующие центры равномерно распределены в образце. Для этого случая Лебедев предложил простую клеточную модель реакции и вывел формально-кинетические уравнения для скорости¹. Предполагается, что химическое взаимодействие А и В начинается только тогда, когда А и В образуют пару, т. е. попадают в одну «клетку» объемом v^* (величина порядка $4/3\pi\lambda^3$, где λ — порядка размеров «мономерного» звена). В результате термической или какой-либо внешней активации А и В могут перемещаться в образце с частотой скорости k_t , а в парах могут и реагировать с константой k_p .

В стационарном случае (когда скорости образования и гибели пар равны) легко получить кинетическое уравнение для скорости:

$$-\frac{d(A)}{dt} = -\frac{d(B)}{dt} = k_{\text{эфф}}(A)(B), \quad (1)$$

где

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_t k_p}{k_t + k_p} v^*; \quad (k_t = k_t^A + k_t^B) \quad (2)$$

Таким образом, для эффективной константы скорости суммарного процесса выполняется закон сложения кинетических сопротивлений каждой из составляющих стадий

$$1/k_{\text{эфф}} = 1/k_t v^* + 1/k_p v^* \quad (3)$$

При $k_t \gg k_p$ лимитирующей является кинетическая стадия и $k_{\text{эфф}} = k_p v^*$; при $k_t \ll k_p$ лимитирует микродиффузионная стадия и $k_{\text{эфф}} = k_t v^*$.

В приведенных выше уравнениях k_t является константой скорости физической или химической диффузии частиц, k_p — мономолекулярная константа гибели пары, величина которой может определяться либо частотами поворотов, ориентаций частиц в паре, либо скоростью собственно химического взаимодействия. Поскольку в реакциях могут принимать участие самые разнообразные частицы, k_t и k_p могут иметь разный физический смысл; между ними могут выполняться любые соотношения и, следовательно, может реализоваться любой из двух кинетических режимов.

Клеточная модель бимолекулярных реакций в твердой фазе подтверждается также нестационарной кинетикой, т. е. в условиях, когда не выполняется стационарность по концентрации пар (примером может служить кинетика рекомбинации радикалов на начальных участках кривых гибели радикалов во времени, проанализированная в работе¹).

Более строгий расчет кинетики бимолекулярных реакций в твердой фазе с использованием макроскопического уравнения диффузии (для микродиффузионной стадии) был проведен еще ранее Уэйтом²; результаты этого расчета практически совпадают с результатами клеточной модели, однако преимущество последней состоит в простоте интерпретации экспериментальных данных и наглядности, ясности физического смысла кинетических констант.

II. КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ДЕСТРУКЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрим теперь экспериментальный материал по механизму и кинетике радикальных реакций деструкции и стабилизации полимеров, принимая во внимание общие кинетические соображения, изложенные в предыдущем разделе. При этом удобнее рассматривать отдельные реакции макрорадикалов и радикалов низкомолекулярных, которые будем условно называть далее микрорадикалами.

1. Окисление макрорадикалов

Присоединение кислорода к макрорадикалам является одной из основных реакций продолжения кинетических цепей окисления полимеров. Все экспериментальные результаты по кинетике этой реакции были получены при исследовании превращений алкильных или аллильных макрорадикалов R в облученных полимерах в перекисные макрорадикалы RO_2 . Такое превращение происходит под действием кислорода из газовой фазы и потому скорость превращения может определяться любой из трех стадий — макродиффузионной, микродиффузионной и кинетической.

«Распознавание» лимитирующей стадии в таком сложном многостадийном процессе является трудной задачей. Система кинетических уравнений для этого случая имеет вид

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = k_{\text{эф}} n c, \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -k_{\text{эф}} n c + D \nabla^2 c, \quad (5)$$

где n — концентрация радикалов в полимере (предполагается, что они неподвижны), c — концентрация кислорода. При $t=0$ $n=n_0$, $c=0$ в объеме и $c=c_0=K_p p$ на поверхности полимера (K_p — константа растворимости, p — давление кислорода). Первое из этих уравнений соответствует по смыслу уравнению (1); константа $k_{\text{эф}}$ определяется уравнением (2). Уравнение (5) описывает кинетику реакции и макродиффузии газа в полимер.

Строгое аналитическое решение системы уравнений (4) и (5) невозможно. Она была решена численно на ЭВМ Лебедевым³, и результаты строгого расчета сопоставлены с приближенными аналитическими решениями. Приближенные решения получались для крайних случаев, когда можно было пренебречь некоторыми кинетическими стадиями и упростить уравнения (4) и (5).

В обоих случаях (точно и приближенно) рассчитывалось эффективное время реакции t_{Σ} , т. е. время, за которое начальная концентрация радикалов \dot{R} уменьшается в e раз. Здесь t_{Σ} используется вместо $k_{\Sigma} = 1/t_{\Sigma}$, где k_{Σ} — эффективная константа скорости полного диффузионно-кинетического процесса превращения $\dot{R} \rightarrow \dot{R}O_2$, который по-прежнему описывается бимолекулярным уравнением $dn/dt = k_{\Sigma} nc$.

Сопоставление результатов точного и приближенного расчетов показало, что можно сформулировать несколько предельных режимов, реализующихся при различных экспериментальных условиях. Основные данные приведены в табл. 1. То обстоятельство, что они получены для того случая, когда образец имеет форму бесконечного цилиндра радиуса l , не снижает общности результатов; для образцов другой формы (сферические гранулы, пленки и т. д.) кинетические закономерности останутся неизменными с точностью до постоянных коэффициентов. (От формы образца будет зависеть лишь вид диффузионного члена $D\nabla^2c$ в уравнении (5).)

Рассмотрим теперь кратко каждый из режимов — условия его осуществления и кинетические параметры. Квазистационарный режим наблюдается, когда скорость реакции велика, а растворимость кислорода мала. Как видно из табл. 1, для k_{Σ} выполняется закон сложения кинетических сопротивлений всех трех стадий; при этом роль диффузионной константы играет не выражение aD/l^2 (получающееся из

ТАБЛИЦА I

Кинетические режимы диффузионно-кинетического процесса $\dot{R} + O_2 \rightarrow \dot{R}O_2$				Характерные кинетические признаки режима
Режим	Условия опыта	Критерий	Эффективное время реакции t_{Σ}	
Стационарный	Большие концентрации радикалов, малые давления кислорода	$\frac{n_0}{K_p \rho} > 10$	$\frac{1}{k_{\text{зф}} K_p \rho} + \frac{0,63^2 n_0}{a D K_p \rho}$	t_{Σ} падает пропорционально ρ зависит от размеров образца и начальной концентрации радикалов n_0
	Большие размеры образца, n_0 велико, ρ мало	$\frac{k_{\text{зф}} n_0 l^2}{D} > 100$	$\frac{0,63 l^2 n_0}{a D K_p \rho}$	t_{Σ} падает пропорционально ρ и размерам образца
Мембранный	$n_0/K_p \rho > 10$	$n_0/K_p \rho > 10$	$\frac{1}{k_{\text{зф}} K_p \rho}$	t_{Σ} не зависит от размеров и начальной концентрации радикалов n_0
	$\frac{k_{\text{зф}} K_p \rho l^2}{D} < 0,1$	$\frac{k_{\text{зф}} K_p \rho l^2}{D} < 0,1$	$\frac{1}{k_{\text{зф}} K_p \rho}$	t_{Σ} не зависит от n_0 , падает пропорционально ρ и растет с ростом l
Кинетический	Малые размеры l , малые n_0 и ρ	$\frac{k_{\text{зф}} n_0 l^2 / D}{1} < 1$	$l \sqrt{\frac{4}{a D K_p \rho k_{\text{зф}}}}$	$a \approx 8$
	Большие размеры l , ρ велико, n_0 мало	$\frac{k_{\text{зф}} K_p \rho l^2}{D} > 10$	$n_0 / K_p \rho < 0,1$	
Квазидиффузионный				

обычного уравнения Смолуховского $I^2 = aDt$), а выражение $aD/I^2 \cdot c_0/n_0$ (как уже отмечалось, $c_0 = K_p p$).

Если скорость реакции очень велика по сравнению со скоростью макродиффузии, такой режим можно назвать мембранным, так как процесс лимитируется просачиванием газа через слой образца (мембрану), в котором реакция уже прошла. Когда диффузия происходит быстро, может реализоваться чисто кинетический режим.

Исследуя экспериментально зависимость t_2 от давления кислорода, концентрации радикалов, размеров образца, можно с помощью табл. 1 идентифицировать режим и лимитирующую стадию реакции; изменения экспериментальные условия, можно переходить от одного режима к другому.

При этом в предельных случаях можно вычислить следующие комбинации констант и их температурные зависимости:

$$\begin{aligned} \text{кинетический режим} & \rightarrow k_{\text{эф}} K_p = k_{\text{эф}}^0 K_p^0 \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\text{эф}} - \Delta H_p}{RT} \right) \\ \text{мембранный режим} & \rightarrow D K_p = D^0 K_p^0 \exp \left(-\frac{\varepsilon_D - \Delta H_p}{RT} \right) \\ \text{квазидиффузионный режим} & \rightarrow k_{\text{эф}} D K_p = k_{\text{эф}}^0 D^0 K_p^0 \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\text{эф}} + \varepsilon_D - \Delta H_p}{RT} \right), \end{aligned}$$

а затем нетрудно определить полный набор кинетических констант, энергий активации и теплоты растворения.

С другой стороны, если все эти константы уже известны, можно рассчитывать скорость диффузионно-кинетического процесса и предсказывать лимитирующую стадию. Примером использования приведенной выше теории для определения констант скоростей реакции $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO_2$ является работа Лебедева³. Для алкильных радикалов в тефлоне:

$$\begin{aligned} k_{\text{эф}} &= 5 \cdot 10^{-15} \exp(-10000/RT) \text{ см}^3/\text{сек} \\ K_p &= 2 \cdot 10^{12} \exp(10000/RT) (\text{см}^3 \cdot \text{мм рт. ст.})^{-1} \\ D_{O_2} &= 2 \cdot 10^{-3} \exp(-9000/RT) \text{ см}^2/\text{сек} \end{aligned}$$

Из этих соотношений легко найти, что $k_t \gg k_p$, т. е. $k_{\text{эф}} = k_p v^*$. Если принять, что $v^* \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ (при $\lambda = 10\text{\AA}$), то легко оценить, что $k_p^0 \approx 10^7 \text{ сек}^{-1}$. С другой стороны, $k_p^0 = f_p v$, где v — нормальный предэкспонент для реакции $\dot{R} + O_2$ в паре (величина порядка частоты колебаний $v \approx 10^{12} \text{ сек}^{-1}$), отсюда стерический фактор для реакции $\dot{R} + O_2$ в паре $f_p \approx 10^{-5}$.

Большая часть кинетических данных по реакциям $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO_2$ была получена в работах по механохимии полимеров. Правда, в этих работах не было проведено исследования режимов окисления, однако поскольку радикалы образуются на поверхности, можно полагать, что отсутствуют диффузионные стадии, и определяемые константы, как и в случае фторалкильных радикалов, равны $k_p v^*$. В табл. 2 суммированы эти результаты.

В жидкой и газовой фазах реакции $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO_2$ протекают обычно с энергией активации около нуля и предэкспонентом $10^{-11} \text{--} 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек}$ ⁶. Для твердофазных реакций энергии активации гораздо выше, а предэкспоненты — намного ниже. Эта очень интересная особенность твердофазных реакций, по-видимому, определяется тем, что уже говорилось о потенциальных поверхностях твердофазных реакций (см. разд. I). Однако уровень количественной кинетики в твердофазных реакциях не на-

ТАБЛИЦА 2
Предэкспоненты и энергии активации реакции $\dot{R} + O_2$ в полимерах

Полимер	$k_p v^*$, см ³ /сек	ϵ_p , ккал/моль	Ссылки на литературу
Полиметилметакрилат	$6 \cdot 10^{-15}$	7900	4
То же	—	~3800	5
Поливинилацетат	$1,6 \cdot 10^{-15}$	5900	4
Полистирол	$4 \cdot 10^{-17}$	5300	4

столько еще высок, чтобы можно было всерьез обсуждать какие-либо теоретические вопросы элементарного акта.

Заканчивая обсуждение кинетики реакции $\dot{R} + O_2$, следует еще сказать, что Лой⁷ для энергии активации этой реакции в облученном поливинилхлориде привел величину 6 ккал/моль. Однако скорость реакции зависела от величины поверхности порошка, т. е. от размеров зерен полимера; это означает, что приведенная энергия активации не относится к кинетической стадии. Однако никаких других данных, которые позволили бы идентифицировать режим и найти лимитирующую стадию, в работе Лоя не дается.

Хотя приведенные в табл. 1 результаты относятся к частной реакции газов с неподвижными радикалами в твердой фазе, значение этих результатов гораздо шире и принципиальнее. В частности, при окислении твердых полимеров (когда вместо n следует брать стационарную концентрацию радикалов, зависящую от скоростей инициирования и гибели радикалов) эти соотношения позволяют определить границы диффузионной кинетики. Изучая, например, скорость инициированного окисления пленок или порошков полимеров при различных экспериментальных условиях (толщина пленок, давление кислорода, скорость инициирования и т. д.) и используя кинетические результаты режимов, можно в принципе определить все константы элементарных радикальных реакций окисления. Пока в таком направлении не выполнено еще ни одной экспериментальной работы.

Значение кинетических режимов не ограничивается только реакцией окисления. Кинетику многих процессов деструкции и стабилизации можно смоделировать системой уравнений (4) и (5) и режимами табл. 1. К ним можно отнести реакцию обрыва цепей, когда ингибитор, неравномерно распределенный в полимере, диффундирует к центрам зарождения радикалов или когда стабилизатор, подавляющий вырожденное разветвление, диффундирует в полимере к гидроперекисным группам, ответственным за разветвление.

2. Реакции с низкомолекулярными веществами

Присоединение макрорадикалов \dot{R} к мономерным молекулам M было исследовано Буягиним и сотр. в работах по механическому диспергированию растворов полимеров в различных мономерах^{8, 9}. Для разных комбинаций $\dot{R}_i + M_j$ было найдено, что энергии активации (4—6 ккал/моль) и предэкспоненты (10^5 — 10^7 л/моль·сек) близки к значениям ϵ и k^0 в жидкой фазе.

Этот же метод был использован для определения констант скоростей реакций с низкомолекулярными углеводородами: $\dot{R} + rH \rightarrow RH + \dot{r}$. Поскольку образующиеся при диспергировании макрорадикалы окружены молекулами растворителя, то реакция с ними определяется истинной

константой скорости $k = k_p v^*$; она может быть определена из кинетики гибели макрорадикалов и накопления низкомолекулярных радикалов \dot{r} по уравнению

$$\frac{(\dot{R})}{(\dot{R}) + (\dot{r})} = \frac{1}{k(rH)t} \{1 - \exp[-k(rH)t]\}$$

Определенные таким образом константы скорости реакций радикалов полистирола с толуолом, этилбензолом, кумолом (10^{-14} — 10^{-15} см³/сек) при 77°К оказались аномально велики по сравнению с экстраполированными к этой температуре «жидкофазными» константами; было высказано предположение о неравновесном протекании этих реакций в ходе диспергирования полимера^{8, 9}.

В работе⁴ приводятся энергии активации реакции макрорадикалов полиметилметакрилата и поливинилацетата, полученных механохимически, с кумолом; они равны соответственно 38 и 36 ккал/моль (следует отметить, что наивысшая наблюдавшаяся энергия активации для реакций подобного типа составляла лишь 15 ккал/моль — для реакции $\dot{CH}_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + \dot{CH}_3$ ¹⁰). Поскольку в этой работе образования низкомолекулярных радикалов \dot{r} не наблюдалось, остается неясной степень корректности этих данных и их физический смысл.

В ряде работ имеются качественные доказательства реакций макрорадикалов R и RO_2 с альдегидами, фенолами, меркаптанами, тиофенолом^{8, 11, 12}, однако количественные данные по кинетике таких реакций отсутствуют.

Как следует из этого краткого анализа, для реакций макрорадикалов с низкомолекулярными веществами (в том числе ингибиторами) практически нет количественных кинетических данных, хотя эти реакции имеют существенное значение в процессах деструкции и стабилизации. Во-первых, низкомолекулярные вещества могут служить передатчиками цепей окисления, во-вторых, они участвуют в реакциях обрыва цепей и, в-третьих, они являются катализаторами рекомбинации макрорадикалов. Эффективность ингибиторов, в частности, помимо прочих условий, определяется конкуренцией способности ингибиторов передавать цепи и обрывать их или катализировать рекомбинацию макрорадикалов. Количественные кинетические критерии такой конкуренции чрезвычайно необходимы для практических целей.

Большой материал по константам скоростей взаимодействия радикалов RO_2 с ингибиторами в жидкой фазе практически нельзя использовать для твердофазных реакций; это следует из общих теоретических представлений (см. разд. I) и подтверждается на примере рассмотренной выше реакции $R + O_2$. Отметим, что для определения эффективности ингибиторов в обрыве цепей необходимо знать не только константу скорости взаимодействия RO_2 с ингибитором (которая характеризует кинетическую стадию), но и коэффициент диффузии ингибитора в полимере (микродиффузионная стадия).

3. Реакции макрорадикалов с макромолекулами

Эти реакции играют важную роль в передаче ($R + R'H \rightarrow RH + \dot{R}'$) и в продолжении ($RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$) кинетических цепей деструкции полимеров. До сих пор нет экспериментальных работ по прямому определению констант скоростей этих реакций; единственным источником информации здесь является кинетика рекомбинации алкильных и перекис-

ных макрорадикалов в облученных полимерах. Прежде чем обсуждать кинетику, рассмотрим сначала механизм рекомбинации.

Гибель макрорадикалов в облученных полимерах подчиняется бимолекулярному закону. Естественно предположить (как это и было сделано в первых работах), что рекомбинация осуществляется путем диффузионного сближения макрорадикалов. Однако позже оказалось, что ряд важных фактов не согласуется с этими представлениями.

Во-первых, данные по диффузионной подвижности полимерных сегментов показывают, что идея рекомбинации через молекулярные столкновения не имеет смысла. Так, даже в каучуках низкого молекулярного веса коэффициент диффузии $D \approx 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$; в полистироле, по оценкам работы¹³, при температуре вблизи точки стеклования $D \approx 10^{-21} \text{ см}^2/\text{сек}$, а при $20^\circ D \approx 10^{-27} \text{ см}^2/\text{сек}$. Это значит, что рекомбинация радикалов в таких матрицах по диффузионному механизму должна происходить за времена, практически бесконечные; в действительности рекомбинация происходит довольно быстро даже в кристаллических полимерах, где вообще нет смысла говорить о физической диффузии макромолекул.

Во-вторых, в одних и тех же полимерах, даже в одних и тех же образцах, при одинаковых условиях радикалы различной химической структуры (алкильные, аллильные, перекисные) рекомбинируют с различными скоростями; сильно отличаются даже температурные области рекомбинации разных радикалов. Так, перекисные радикалы рекомбинируют обычно в 10^2 — 10^3 раз быстрее, чем алкильные. Если бы рекомбинация радикалов определялась физической диффузией макромолекул или их сегментов, химическая структура радикала не оказывала бы никакого влияния на скорость рекомбинации.

В-третьих, с точки зрения диффузионного механизма нельзя объяснить тот факт, что в ряде полимеров (поливинилхлорид, полиформальдегид) действие кислорода на алкильные радикалы не приводит к появлению перекисных радикалов, хотя гибель алкильных радикалов сильно ускоряется; при этом кинетика их гибели остается по-прежнему бимолекулярной, а скорость гибели пропорциональна давлению кислорода¹⁴ (более подробно о кинетике такого катализа см. ниже).

ТАБЛИЦА 3
Число молекул кислорода n , приходящееся на каждый рекомбинировавший макрорадикал

Полимер	$T, {}^\circ\text{C}$	$p_{\text{O}_2}, \text{мм рт. ст.}$	n	Ссылки на литературу
Полипропилен изотактический	60	150	8 ± 1	15, 19
	75	150	$4,5 \pm 1$	15
Поливинилхлорид	22	150	6 ± 1	15
	35	150	5 ± 1	15
Полиэтилен			3	7
			5	16
Полиметилметакрилат	25	~ 6 ; 525	$1,5-2$	17
Полиэтиленоксид	25		$5-10$	18

В-четвертых, рекомбинация перекисных радикалов сопровождается образованием полимерных гидроперекисей и поглощением кислорода. В табл. 3 приведены данные, которые показывают, сколько молекул кислорода приходится на каждый рекомбинировавший радикал.

Таким образом, как отметил Лой⁷, перекисный радикал, двигаясь в полимере, оставляет за собой след — цепочку гидроперекисей — до тех

пор, пока он не встречает другой радикал, с которым он рекомбинирует. Нужно заметить, что значения n в табл. 3 в действительности занижены, так как не учтено количество кислорода, выделяющееся в акте рекомбинации $\dot{R}O_2$; кроме того, при радиолизе радикалы часто распределяются в образце неравномерно, располагаясь группами, и потому путь радикалов, проходимый ими до рекомбинации, меньше, чем тот путь, который они должны проходить при равномерном распределении. Низкая величина n в полиметилметакрилате связана с тем, что в этом случае радикалы получались механическим разрушением полимера, и локализованы они, по-видимому, на поверхности.

Все эти особенности рекомбинации можно объяснить, приняв «химический» механизм диффузии радикалов, т. е. миграцию свободной валентности (эстафету) путем последовательных реакций $\dot{R} + RH \rightarrow RH + \dot{R}$ или $\dot{R}O_2 + RH \rightarrow RO_2H + \dot{R}$. Этот механизм реализуется, по-видимому, в большинстве твердых полимеров: исключение, вероятно, составляют каучуки и аморфные полимеры выше точки стеклования. Так, в полибутадиене энергии активации рекомбинации аллильных радикалов составляют 1—4 ккал/моль²⁰ — близко к тому, что наблюдается для рекомбинации радикалов в жидкостях; константы скорости рекомбинации в полибутадиене и аморфном поликапримиде сильно уменьшаются с увеличением числа поперечных связей, т. е. с увеличением жесткости матрицы^{21, 22}. Последнее свойство является своего рода критерием механизма рекомбинации.

Уравнение (1) остается справедливым и для рекомбинации; однако в отличие от реакции $\dot{R} + O_2$, где $k_t \gg k_p$, здесь лимитирующей стадией является эстафета, а не рекомбинация в паре, т. е. $k_t \ll k_p$. Тогда $k_{\text{рек.}} = k_t v^*$. Это уравнение можно получить другим путем. Введем коэффициент диффузии валентности $D = 1/6\lambda^2 k_t$; k_t — частота «скакков», т. е. частота элементарных актов физической или химической диффузии; λ — длина пути диффузии (порядка размера мономерного звена или постоянной решетки). Константа скорости рекомбинации $k_{\text{рек.}} = 8\pi\lambda D$; подставляя сюда D имеем $k_{\text{рек.}} = \frac{4}{3}\pi\lambda^3 k_t$, или $k_{\text{рек.}} = k_t v^*$. Таким образом, кинетика рекомбинации определяется кинетикой реакций передачи валентности, а константы скорости рекомбинации являются бимолекулярными константами скорости эстафеты. Проверка этого положения была сделана в недавней работе²³; расчет $k_{\text{рек.}}$ для радикалов \dot{R} в полиэтилене с использованием приведенного выше уравнения для D и k_t , взятой для реакции $\dot{C}_2H_5 +$ гептан в жидкой фазе, дал хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений $k_{\text{рек.}}$.

В табл. 4 и 5 собраны экспериментальные результаты по кинетике рекомбинации радикалов \dot{R} и $\dot{R}O_2$ в твердых полимерах.

Характерно, что энергии активации рекомбинации достигают огромных величин; предэкспоненты в большинстве случаев также аномально велики и не имеют физического смысла; кроме того, между логарифмами предэкспонентов и энергиями активации имеется линейная зависимость — компенсационный эффект (КЭФ)²⁴ (о природе КЭФ в этих реакциях см. ниже).

Ясно, что эти результаты не дают представления о кинетике реакций передачи валентности. Причина этого заключается, по-видимому, в том, что кинетика реакций в полимерах связана с кинетикой молекулярных движений и в этом смысле измеряемые константы не являются элементарными. Можно лишь полагать, что энергии активации реакций $\dot{R} + RH$ составляют ~ 13 — 17 ккал/моль и 10 — 15 ккал/моль — для реакций $\dot{R}O_2 + RH$. В частности, для полиметилметакрилата энергия активации

ТАБЛИЦА 4

Энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скоростей рекомбинации радикалов \dot{R} в полимерах

Полимер	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Метод получения радикалов	$k^0, \text{см}^3/\text{сек}$	$\epsilon, \text{ккал/моль}$	Ссылки на литературу
Полиметилметакрилат	30—55	Механодеструкция	10^{-3}	29	13
	30—60	Радиолиз	10^{-3}	28	26
		Механодеструкция	2	26	9
		Механодеструкция	—	37	5
Полиформальдегид	45—86	Радиолиз	10^{-7}	19	14
		Гибель в присутствии O_2	10^{-9}	17	14
Поливинилхлорид	70—100	Радиолиз	0,7	38	27
		То же	—	44	28
Полиэфиракрилаты		Радиолиз	$2 \cdot 10^{-3}$	26,5	29
			$2 \cdot 10^{-12}$	12,1	29
			$2 \cdot 10^{-11}$	17,1	29
Полиэтилен	40—100	Радиолиз	10^3	38	24
	—158—123	То же	$7 \cdot 10^{-17}$	0,7	30
	—103—73	» »	$3 \cdot 10^{-5}$	23,1	30
	—53—23	» »	$5 \cdot 10^{-3}$	24,8	30
Полиэтилен высокого давления	40—100	» »	1	32	24
Полипропилен	20—80	» »	10^{-6}	23	24
	—123—23	» »	—	41	31
	—23—25	» »	—	48	31
Тефлон кристаллический	220—270	» »	10^6	63	24
Тефлон аморфный	180—220	» »	10^{-7}	30	24
Полибутидан		» »	$2 \cdot 10^{-15}$	1,0	20
		» »	$3 \cdot 10^{-14}$	4,0	20

ТАБЛИЦА 5

Энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скоростей рекомбинации радикалов $\dot{R}\dot{\text{O}}_2$ в полимерах

Полимер	$T, ^{\circ}\text{C}$	Метод получения радикалов	$k^0, \text{см}^3/\text{сек}$	$\epsilon, \text{ккал/моль}$	Ссылки на литературу
Полиметилметакрилат	5—37	Механодеструкция	$5 \cdot 10^{-9}$	17	32
		То же	$1 \cdot 10^{-9}$	18	13*
Тефлон кристаллический		Радиолиз	10^{-10}	26	24
		То же	10^{-16}	10	24
Тефлон аморфный	—17—+37	Механодеструкция	10^{-8}	18	13*
		То же	—	14,5	4
Поливинилацетат	—25—+40	» »	10^{-7}	18	13*
		» »	—	12	4,33

* Пересчитал Бутягин ¹⁷.

ции $\dot{R}\dot{\text{O}}_2 + \text{RH}$, определенная хемилюминесцентным методом, равна 11 ккал/моль ¹⁷.

В некоторых полимерах (полиформальдегид, поливинилхлорид, полиамиды) под действием кислорода алкильные радикалы не переходят полностью в перекисные, как это наблюдается обычно, но гибель их сильно ускоряется. Расчет кинетики такого катализа рекомбинации про-

вел Лебедев²⁵. Он показал, что катализ возможен при условиях, когда диффузия кислорода замедлена, а эстафета $\dot{R}O_2 + RH \rightarrow RO_2H + \dot{R}$ идет гораздо быстрее, чем реакция $\dot{R} + RH$. При этом скорость рекомбинации $w_{\text{рек.}} = k_{\text{рек.}} (\dot{R})^2 (O_2)$, где $k_{\text{рек.}}^{-1}$ можно вычислить как сумму кинетических сопротивлений всех стадий: макродиффузионной, микродиффузионной и кинетической; линейная зависимость $w_{\text{рек.}}$ от давления кислорода наблюдалась экспериментально¹⁴.

Как показывает проведенный выше анализ, в настоящее время нет надежных данных по константам продолжения цепей в твердых полимерах. Даже те немногие работы по твердофазному окислению полимеров, которые были выполнены в последнее время, вызывают ряд серьезных критических замечаний.

Недавно была выполнена интересная работа по окислению полипропилена (степень кристалличности 50%) при 110—140°³⁴. Были измерены стационарные концентрации гидроперекиси, перекисных радикалов и скорость поглощения кислорода; этих данных достаточно, чтобы рассчитать все элементарные константы. Было показано, что схема окисления практически не отличается от схемы окисления жидких углеводородов: инициирование происходит при распаде гидроперекиси, и скорость реакции пропорциональна $(ROOH)^{1/2}$, т. е. обрыв цепей квадратичен (рекомбинация $\dot{R}O_2$).

Константа продолжения цепи $(\dot{R}O_2 + RH)$ имеет вид:

$$k_{\text{прод.}} = 5 \cdot 10^{-16} \exp(-9000/RT) \text{ см}^3/\text{сек}$$

константа обрыва $k_{\text{обр.}} = 7,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{сек}$ и энергия активации обрыва равна нулю. С точки зрения изложенных выше представлений об эстафете свободной валентности $\varepsilon_{\text{обр.}}$ должна быть близка к $\varepsilon_{\text{прод.}}$. Если даже допустить, что обрыв осуществляется физической диффузией сегментов, то и в этом случае совершенно непонятны высокая константа сбыва и нулевая энергия активации ($k_{\text{обр.}}$ почти на порядок выше $k_{\text{обр.}}$ в случае 2,4,6-три-метилгептана, который можно рассматривать как модель полипропилена³⁵).

Полученные в работе³⁴ результаты становятся понятными и приобретают физический смысл, если предположить, что обрыв цепей происходит на каком-то продукте, который легко реагирует с макрорадикалами \dot{R} (с энергией активации, близкой к нулю) и легко диффундирует в полимере (также с почти нулевой энергией активации); этот продукт тогда играет роль катализатора рекомбинации. Конечно, это предположение не доказано (хотя и можно предложить пути экспериментальной проверки его), однако если оно окажется верным, это будет иметь принципиальное значение. Не исключено, что при окислении твердых полимеров этот механизм обрыва кинетических цепей играет первостепенную роль.

В работе Денисова и сотр.³³ при инициированном окислении твердого полиэтилена (температурный интервал 13°) было получено, что

$$k_{\text{прод.}}/\sqrt{k_{\text{обр.}}} = 7 \cdot 10^7 \exp(-21250/RT) \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}.$$

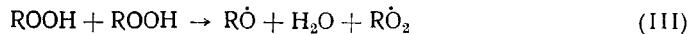
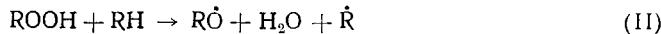
4. Распад гидроперекисей и вырожденное разветвление в полимерах

Гидроперекиси являются веществами, ответственными за вырожденное разветвление при термоокислительной деструкции полимеров. Вырожденное разветвление — основное звено в процессе окисления. Поэтому исследование кинетики распада гидроперекисей полимеров и ве-

роятности выхода радикалов при распаде представляет серьезную и важную задачу.

Рассмотрим сначала результаты по механизму и кинетике распада гидроперекисей в полимерах, а затем — данные по выходу радикалов и вероятности вырожденного разветвления в полимерах.

Распад гидроперекисей. В литературе рассматриваются следующие основные механизмы распада гидроперекисей (ГП):



Мономолекулярный распад (I) идет с большой энергией активации, ~35—40 ккал/моль³⁶. Он имеет место лишь при малых концентрациях ГП в растворителях, не содержащих слабо связанных атомов водорода. Более выгодными оказываются реакции (III) и (II): тепловой эффект реакции (III) составляет примерно 9 ккал, а реакции (II) меняется в широких пределах в зависимости от энергии связи R—H³⁷. Реакция (III) преобладает при больших концентрациях гидроперекиси, при малых концентрациях и тепловых эффектах, сравнимых с тепловым эффектом реакции (II), преобладает реакция (II). В твердых полимерах реакция (III) в том ее виде, как она осуществляется в жидкости, еще менее вероятна. Однако не исключен другой кинетический вариант этой реакции, который описывается уравнением первого порядка, а стехиометрия реакции соответствует уравнению (III). Дело заключается в следующем. Как уже отмечалось, гидроперекиси получаются при окислении полимеров в результате чередования двух элементарных реакций $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}\dot{\text{O}}_2$ и $\text{R}\dot{\text{O}}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \dot{\text{R}}$. Эстафетный механизм окисления приводит к тому, что гидроперекиси расположены цепочками, причем каждая из них находится в контакте лишь с ближайшими соседними гидроперекисными группами, а взаимодействие с другими перекисными группами маловероятно. Тогда распад гидроперекиси может происходить в парах и кинетика распада будет описываться кинетическим законом первого порядка.

В полимерах, содержащих слабо связанные атомы водорода, будет преобладать механизм (II); поскольку обычно $[\text{ROOH}] \ll [\text{RH}]$, он будет также описываться кинетическим уравнением первого порядка.

Единственным примером, в котором подробно изучен распад гидроперекисей, является полипропилен. Однако и в этом случае имеются противоречивые мнения. Ряд авторов^{38, 39} считает, что распад гидроперекиси описывается кинетическим уравнением второго порядка в соответствии со схемой (III). Основанием для такого заключения служит тот факт, что изменение концентрации гидроперекиси полипропилена во времени удовлетворительно описывается уравнением

$$\frac{1}{[\text{ROOH}]} - \frac{1}{[\text{ROOH}]_0} = kt \quad (6)$$

С механизмом (III) согласуется также и полученное этими авторами значение энергии активации распада (27 ккал/моль), характерное для такого процесса.

Однако это противоречит другому наблюдению авторов³⁸, установивших, что степень превращения исходной перекиси не зависит от начальной концентрации гидроперекиси. Такое соотношение характерно для реакций первого порядка. В итоге константа скорости распада гид-

роперекисей, вычисленная по уравнению (6), не сохраняется при изменении начальной концентрации гидроперекисей. Очевидно, что распад гидроперекисей в атактическом полипропилене не может быть описан схемой (III). Действительно, пересчет результатов авторов³⁸ по кинетическим уравнениям первого порядка относительно концентрации гидроперекисей показывает, что в широком интервале концентраций ($7,4 \cdot 10^{-3}$ — $0,5$ моль/кг) постоянство константы хорошо выполняется.

Рассмотренный пример лишний раз подтверждает правило, что для определения истинного порядка реакции недостаточно исследовать только временные зависимости; необходимо всестороннее кинетическое исследование реакции. Это тем более справедливо для полимеров, посколь-

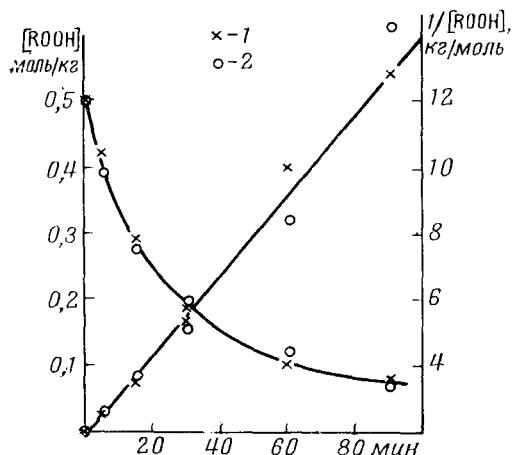


Рис. 1. Распад гидроперекиси полипропилена:
1—расчетные точки, 2—экспериментальные
значения из³⁸

примера расчет изменения суммарной концентрации гидроперекиси в их смеси (4 : 1) при условии, что константы скорости их мономолекулярного распада равны $4,6 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ и $4,6 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹.

Из рис. 1 видно, что изменение суммарной концентрации вплоть до 90% превращения хорошо описывается кинетическим уравнением второго порядка, тогда как гидроперекиси (по условию) распадаются мономолекулярно.

В работе⁴⁰, посвященной исследованию распада гидроперекисей изотактического полипропилена, было показано, что изменение концентрации гидроперекиси во времени удовлетворительно описывается уравнением первого порядка, а вычисленная константа скорости сохраняется при изменении начальной концентрации гидроперекиси.

Однако полученные в работах³⁸⁻⁴⁰ энергии активации (25—27 ккал/моль) не согласуются с предположением о чисто мономолекулярном распаде гидроперекиси (I). Кроме того, было установлено, что константа скорости распада гидроперекисей изотактического полипропилена увеличивается при введении в полимер веществ, содержащих слабо связанные атомы водорода⁴⁰, и уменьшается при разбавлении полимера веществами, в которых все атомы водорода прочно связаны⁴¹. На рис. 2 показано уменьшение константы первого порядка при разбавлении полипропилена нафталином или цетаном. На основании этих данных авторы^{40, 41} полагают, что распад ГП изотактического полипропилена происходит в соответствии со схемой (II). В реакции, по-видимому,

которую выделить из них гидроперекись в чистом виде не представляется возможным. Поэтому реакция изучается в среде окисленного полимера, в котором помимо гидроперекисей (кстати, обычно получается набор различных гидроперекисей, которые могут разлагаться с различной скоростью) могут содержаться и перекиси ROOR; последние, как правило, более стабильны, чем гидроперекиси. При наличии в смеси перекисей, разлагающихся с разной скоростью, изменение их суммарной концентрации во времени может описываться уравнением, не имеющим ничего общего с истинным механизмом реакции. На рис. 1 приведен для

участвует атом водорода при третичном углеродном атоме. Определенный экспериментально выход воды⁴¹ составляет 85% от теоретического.

Подтверждением рассматриваемой схемы являются результаты, полученные при исследовании кинетики поглощения кислорода и накопления гидроперекисей при окислении изотактического полипропилена⁴². Авторы на основе предложенной схемы процессы вычислили из этих данных двумя независимыми способами константу скорости распада гидроперекиси. Вычисленные величины хорошо совпали со значением этой константы, полученным при исследовании термического распада гидроперекисей полипропилена.

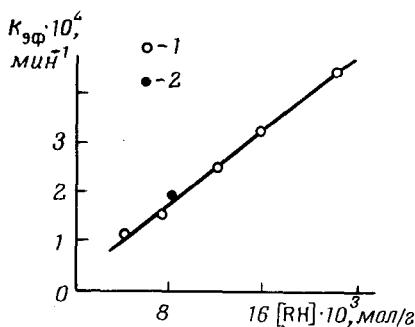


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости распада гидроперекиси от концентрации полимера: 1 — разбавление нафталином, 2 — разбавление цетаном

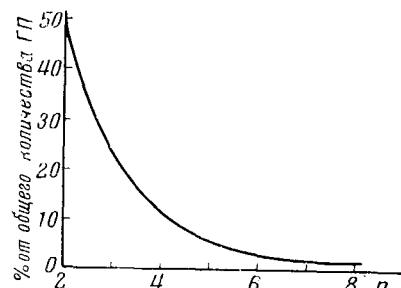
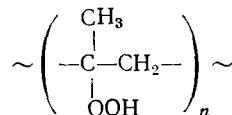


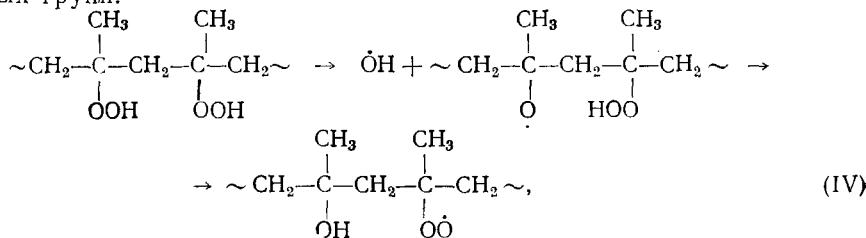
Рис. 3. Распределение соседних гидроперекисных групп по n в полипропилене по данным⁴⁴

Большой интерес представляет исследование распада ГП полипропилена, полученной при инициированном окислении полимера в разбавленном растворе⁴³. При таком способе должны образовываться гидроперекисные группы, расположенные вдоль макромолекулы при соседних третичных углеродных атомах:



Авторам удалось показать⁴⁴, что полученные ими гидроперекиси имеют именно такую структуру; более того, они получили распределение групп по n, которое представлено на рис. 3. Оказалось, что 50% ГП существует в виде пар и только 7—9% в виде одиночных молекул.

Распад таких гидроперекисей авторы описывают суммой двух кинетических уравнений первого порядка с константами, равными при 120° 16 · 10⁻⁴ и 8 · 10⁻⁵ сек⁻¹. Авторы полагают, что быстрая реакция (*k* = 16 · 10⁻⁴ сек⁻¹) представляет собой цепной распад соседних гидроперекисных групп:



а медленная реакция — цепной распад изолированных групп:



Эта схема, по мнению авторов, подтверждается тем, что доля медленной реакции составляет 10—15%, т. е. близка к доле изолированных гидроперекисных групп и что введение больших количеств ингибитора — ионола — уменьшает долю быстрой реакции и снижает скорость медленной до некоторой предельной величины, которая может быть получена также уменьшением начальной концентрации гидроперекиси.

Однако в рассматриваемой работе имеются существенные противоречия. Прежде всего цепной распад гидроперекиси не может подчиняться кинетическому уравнению первого порядка. Об этом свидетельствует также зависимость константы медленной реакции от начальной концентрации гидроперекиси, полученная авторами⁴³. Кроме того, доля «медленной» реакции должна быть значительно выше (30—40%). Действительно, при распаде двух рядом расположенных гидроперекисных групп по схеме (IV), получаются два радикала — OH и RO₂. По-видимому, RO₂ с большой вероятностью превращается в гидроперекись, причем это уже будет изолированная молекула. Таким образом, 1/2 парных и 1/3 тройных последовательностей гидроперекисей должны в конце концов распадаться со скоростью «медленной» реакции.

Кроме того, при цепном распаде гидроперекиси выход радикалов на один акт распада должен быть гораздо меньше двух, тогда как у авторов⁴³ он равен 1,8. Эти факты показывают, что предложенная авторами⁴³ схема распада гидроперекиси полипропилена вызывает серьезные возражения. Трудно сейчас дать однозначную интерпретацию этим данным.

Что касается распада гидроперекисей в других полимерах (кроме полипропилена), то здесь дело обстоит еще хуже: такие данные практически отсутствуют. Исключение составляют данные Чайна и сотр.⁴⁵ и Денисова и сотр.⁴⁶ о распаде ГП полиэтилена. Результаты этих работ очень сильно расходятся.

Если Денисов и сотр. приходят к выводу, что в полиэтилене происходит цепной распад ГП (ингибитор замедляет реакцию), то Чайн и сотр. полагают, что при распаде ГП полиэтилена цепного распада нет, поскольку ингибитор не влияет на распад ГП. В соответствии с результатами этих авторов⁴⁵ в полиэтилене имеют место две мономолекулярные реакции: быстрая и медленная, с энергиями активации 25 и 27 ккал/моль соответственно. Энергия активации ингибионного распада ГП, согласно Денисову⁴⁶, равна 35 ккал/моль; предполагается, что распад мономолекулярен и происходит по реакции (I). Авторы обеих работ нашли, что скорости распада ГП полиэтилена одинаковы в растворе и в твердой фазе.

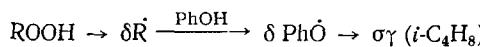
Вероятность выхода радикалов при распаде гидроперекисей. Имеющиеся в литературе данные о вероятности образования радикалов при распаде гидроперекисей полимеров можно разделить на две группы. К первой относятся результаты, полученные при распаде гидроперекисей в вакууме или инертной атмосфере⁴⁷, ко второй — в атмосфере кислорода^{42,43,45,46}.

Для количественного определения числа образующихся при распаде гидроперекиси радикалов используется в том или ином виде ингибиторный метод. При этом необходимо преодолеть следующие затруднения. Как правило, удается получить гидроперекиси полимеров с концентрацией 10⁻⁵—10⁻⁴ моль/г. Для того чтобы обеспечить полное поглощение радикалов ингибитором, его концентрация в полимере должна составлять ~10⁻⁴ моль/г. При вероятности образования радикалов 10⁻²—10⁻³ рас-

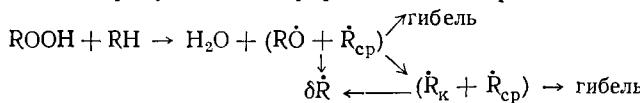
ходится $\sim 1\%$ ингибитора. Такое изменение концентрации лежит за пределами ошибки измерений.

Для подсчета числа радикалов, образующихся при распаде гидроперекиси полипропилена в вакууме^{47,48}, был разработан новый вариант ингибиторного метода. Феноксильные радикалы, содержащие в орто-положениях трет.-бутильные группы, могут отщеплять изобутилен⁴⁹. Количество изобутилена служит мерой количества феноксирадикалов, образовавшихся при взаимодействии фенола с радикалами.

Схему радикальных процессов можно представить следующим рядом превращений:



Для нахождения δ необходимо кроме количества изобутилена определить также и γ — выход изобутилена при распаде феноксильного радикала. Оказалось, что при 130° в полипропилене 10% феноксирадикалов ионола распадается с образованием изобутилена, т. е. $\gamma = 10 \cdot 10^{-2}$ ⁴⁷. Проведенный расчет показал, что на каждую тысячу раславшихся молекул гидроперекиси полипропилена в вакууме образуется 17 радикалов. Такой низкий выход радикалов при отсутствии цепного процесса можно объяснить либо тем, что основная масса гидроперекиси распадается без образования радикалов, либо тем, что большая часть образовавшихся радикалов гибнет в результате внутриклеточной рекомбинации:



Ряд фактов свидетельствует о том, что справедливо последнее объяснение. Так, в работе, посвященной окислению изотактического полипропилена⁴², путем сравнения скоростей поглощения кислорода и распада гидроперекиси было показано, что в присутствии O_2 выход радикалов значительно выше и приближается к двум.

В табл. 6 показана зависимость δ от давления O_2 . То, что в присутствии кислорода не происходит изменения механизма распада гидроперекиси, подтверждается неизменностью скорости распада ее как в вакууме, так и в присутствии O_2 .

Аналогичный расчет, по данным Чайна и Босса, дает для твердого полипропилена при $p_{O_2} = 760$ мм рт. ст. и 120° величину δ , равную 1,2^{34,43}. Для сравнения следует отметить, что Чайн ингибиторным методом получил величину $\delta = 1,8$ ⁴³ при распаде ГП полипропилена в растворе при давлении O_2 760 мм рт. ст. и 0,2 — для ГП полиэтилена в тех же условиях⁴⁵. Денисов и сотр.⁴⁶ показали, что вероятность образования радикалов при распаде ГП полиэтилена одинакова в растворе и в твердой фазе и меньше величины, сообщаемой Чайном и сотр.⁴⁵, в 100 раз. Такому расхождению результатов трудно найти объяснение.

Результаты по зависимости δ от давления кислорода могут быть объяснены, по-видимому, только на основе представлений о клеточном эффекте. При распаде гидроперекисей полимеров образуется пара радикалов, которая в отсутствие сильных акцепторов радикалов с большой вероятностью рекомбинирует. Кислород, присоединяясь к радикалам, может участвовать в клеточных реакциях и изменять величину δ . Правда, механизм такого участия остается неясным.

ТАБЛИЦА 6

Зависимость выхода радикалов δ при распаде гидроперекиси полипропилена от давления O_2
($T = 130^\circ$)

p_{O_2} , мм рт. ст.	δ
0	$17 \cdot 10^{-3}$
50	0,25
100	0,5
200	0,8
400	1,2
600	1,5

Участие кислорода в клеточных реакциях дает возможность оценить время жизни клетки τ . Очевидно, что это время по порядку величины должно быть не меньше времени, за которое молекула кислорода перемещается на расстояние, разделяющее две ближайших молекулы кислорода (или на половину этого расстояния). Используя имеющиеся данные о растворимости и диффузии O_2 в полипропилене⁵⁰, получим τ для аморфного полимера при 130° порядка 10^{-6} — 10^{-8} сек.; в кристаллическом полимере эта величина, вероятно, несколько больше. Полученное здесь значение τ хорошо согласуется с τ , оцененным по вероятности распада радикалов RO (см. ниже).

В работе Шляпникова и Ясиной⁵¹ были получены прямые доказательства повышения выхода радикалов под влиянием кислорода при распаде ГП твердого полипропилена; при этом δ зависит линейно от давления кислорода: $\delta = \delta_0 + \delta_i \rho_{O_2}$, где $\delta_i/\delta_0 \approx 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. сек.^{-1} для выхода метана из клетки и $\delta_i/\delta_0 \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. сек.^{-1} для выхода пропилена.

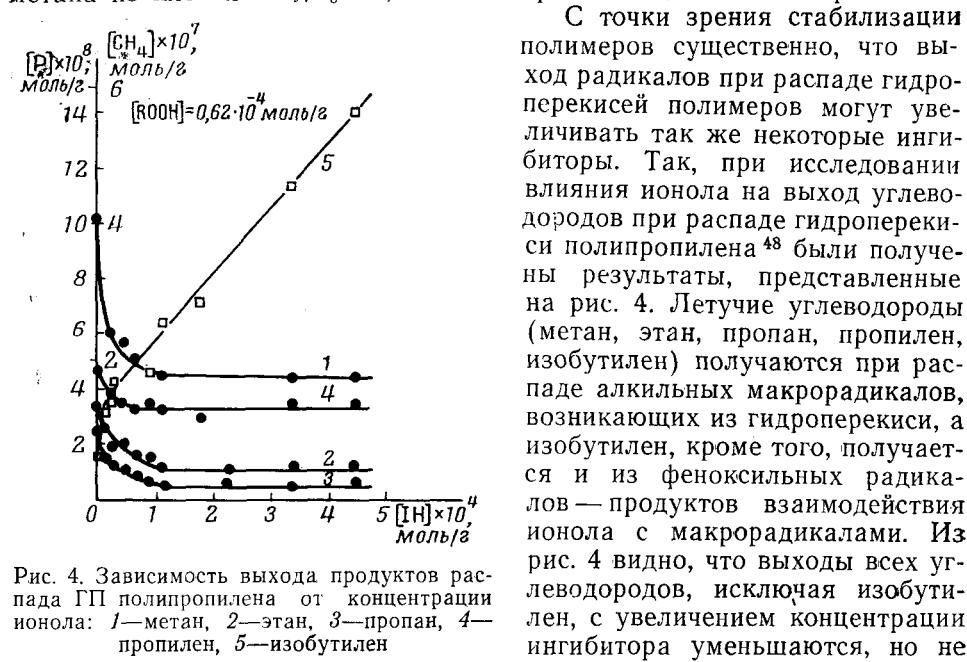


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов распада ГП полипропилена от концентрации ионола: 1—метан, 2—этан, 3—пропан, 4—пропилен, 5—изобутилен

В то же время количество изобутилена непрерывно растет. Эти результаты легко объяснить, если предположить, что ингибитор может участвовать в дополнительном зарождении радикалов. В этом случае, начиная с некоторой концентрации ингибитора, концентрация радикалов в полимере становится постоянной, не зависящей от концентрации ингибитора, поскольку скорости их образования и гибели пропорциональны концентрации ингибитора. Поэтому скорость образования углеводородов и, следовательно, их выход перестает зависеть от концентрации ингибитора. В то же время общее количество радикалов, а следовательно, и выход изобутилена непрерывно увеличиваются при увеличении концентрации ионола.

Таким образом, ингибитор участвует как в гибели радикалов, так и в зарождении их.

Кинетический анализ участия ингибитора в зарождении радикалов и количественные оценки такого участия даны в работе⁴⁸. Так, например,

С точки зрения стабилизации полимеров существенно, что выход радикалов при распаде гидроперекисей полимеров могут увеличивать так же некоторые ингибиторы. Так, при исследовании влияния ионола на выход углеводородов при распаде гидроперекиси полипропилена⁴⁸ были получены результаты, представленные на рис. 4. Летучие углеводороды (метан, этан, пропан, пропилен, изобутилен) получаются при распаде алкильных макрорадикалов, возникающих из гидроперекиси, а изобутилен, кроме того, получается и из феноксильных радикалов — продуктов взаимодействия ионола с макрорадикалами. Из рис. 4 видно, что выходы всех углеводородов, исключая изобутилен, с увеличением концентрации ингибитора уменьшаются, но не до нуля, а до некоторого предела.

при распаде ГП полипропилена в вакууме при 130° выход радикалов в присутствии $5 \cdot 10^{-4}$ моль/г ионола увеличивается в 5 раз.

В принципе можно рассматривать два механизма участия ингибитора в зарождении радикалов. Во-первых, ингибитор может «входить» в клетку ($\text{RO} + \dot{\text{R}}_{\text{cp}}$), уничтожая один из радикалов; тогда второй радикал способен вести цепи. Во-вторых, ингибитор может реагировать с гидроперекисью полимера; такая реакция является дополнительным источником радикалов.

Разветвляющая функция ингибитора может проявиться лишь при условии, что первичный выход радикалов при распаде гидроперекиси (без участия ингибитора) очень мал.

В самом деле, ингибитор может успешно конкурировать с внутриклеточной рекомбинацией радикалов только в том случае, если константа скорости его взаимодействия с радикалами не меньше константы скорости их рекомбинации, а концентрация ингибитора также достаточно велика. При обычно используемых концентрациях ингибитора (0,1—0,01 моль/кг) вероятность взаимодействия ингибитора с клеткой невелика (10^{-2} — 10^{-4}). Поэтому такое взаимодействие может быть существенным только тогда, когда самопроизвольный выход радикалов из клетки также не велик. В случае прямого взаимодействия ингибитора с гидроперекисью очевидно следующее. Если вероятность образования радикалов при распаде гидроперекиси мала, то даже незначительное взаимодействие ингибитора и гидроперекиси может существенно повлиять на выход радикалов. В противоположном случае (большая вероятность) даже большая скорость взаимодействия ингибитора и перекиси не может значительно повлиять на эффективность образования радикалов.

Как показывает проведенный выше анализ данных, однозначный результат по выходу радикалов при распаде ГП полимеров в присутствии кислорода в настоящее время отсутствует. В одних работах выход радикалов в присутствии кислорода определен $\sim 10^{-2}$ — 10^{-3} , в других — он составляет величину порядка единицы.

Между тем этот результат весьма существен. Дело в том, что на представлениях о малой величине δ основана идея участия ингибитора в вырожденном разветвлении при окислении полимеров и связанная с ней теория действия ингибиторов (критические концентрации, классификация ингибиторов на «сильные» и «слабые» и т. д.); эти представления были развиты Шляпниковым и Нейманом^{52, 53} и подтверждены в их работах по высокотемпературному (180 — 220°) ингибиранному окислению полипропилена.

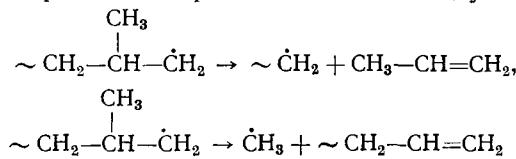
Таким образом, имеется определенное противоречие в вопросе о величине δ . Возможно, что в твердых полимерах (100 — 130°) δ близко к единице, тогда как в их расплавах при температурах 180 — 220° δ мало (хотя с физической точки зрения следует ожидать обратного соотношения). Очевидно, что однозначное решение вопроса о величинах вероятности вырожденного разветвления при распаде ГП в полимерах имеет большое значение для теории стабилизации полимеров.

5. Реакции распада макрорадикалов (деструкция полимерной цепи)

Кинетика реакций распада макрорадикалов различных типов представляет исключительный интерес для теории процессов деструкции. К сожалению, количественных данных о скоростях распада в твердой фазе практически нет. Поэтому здесь будет проведено лишь качественное рассмотрение этого вопроса.

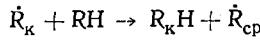
В различных видах деструкции полимеров основную роль играют следующие типы радикалов: алкильные макрорадикалы, перекисные и алcoxильные макрорадикалы.

Распад алкильных макрорадикалов. Эти реакции исследуются, как правило, в процессах термической деструкции полимеров при температурах, превышающих 300°; это связано с тем, что скорость их распада мала. Так, из кинетики газофазных реакций известно⁵⁴, что низкомолекулярные алкильные радикалы распадаются с энергией активации, превышающей 30 ккал/моль. По-видимому, энергия активации распада высокомолекулярных радикалов не сильно отличается от этой величины. Распад алкильных макрорадикалов ведет к разрыву полимерной цепи и образованию радикалов со свободной валентностью на конце макроподцепи (концевые макрорадикалы). Эти радикалы являются источником образования летучих продуктов деструкции, при этом во многих случаях алкильные макрорадикалы могут изомеризоваться, что ведет к большому набору продуктов деструкции. Например, при термической деструкции полипропилена предполагаются следующие реакции^{55, 56}:



и т. д.

Реакции распада алкильных макрорадикалов наблюдались при ингибионном окислении полипропилена при 200°⁵⁷, при механо-деструкции ряда полимеров⁵⁸, а также при распаде гидроперекиси полипропилена при 130°⁵⁹. В этом случае подробно исследована кинетика образования летучих углеводородов — продуктов деструкции концевых макрорадикалов. Оказалось, что выход углеводородов весьма мал. При распаде $1,26 \cdot 10^{-4}$ моля гидроперекиси с концентрацией ее в полимере $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/г обнаружено $16,7 \cdot 10^{-7}$ молей CH_4 , $0,85 \cdot 10^{-7}$ молей C_2H_6 , $0,89 \cdot 10^{-7}$ молей C_3H_8 , $1,4 \cdot 10^{-7}$ молей C_3H_6 и $0,19 \cdot 10^{-7}$ молей $i\text{-C}_4\text{H}_8$. Эти данные позволяют оценить вероятность распада алкильных макрорадикалов при 130°. В этой же работе было показано, что концевые макрорадикалы получаются в основном при распаде алcoxильных, но не алкильных радикалов. Поэтому только половина радикалов, выходящих из «клетки» ($\text{R}\ddot{\text{O}} + \dot{\text{R}}_{\text{cp}}$), являются концевыми. Так как выход радикалов в этом случае $1,7 \cdot 10^{-2}$ ⁴⁷, то, следовательно, $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль гидроперекиси дает $10,7 \cdot 10^{-7}$ моль $\dot{\text{R}}_k$. Следовательно, только 8% радикалов $\dot{\text{R}}_k$ распадается с образованием пропилена, остальные 92% превращаются в срединные макрорадикалы по реакции



или изомеризуются и дают другие углеводороды (пропан, этан, изобутилен и т. д.). Таким образом, скорость реакций передачи цепи по крайней мере на порядок превышает скорость реакции распада концевого макрорадикала.

В тех случаях, когда алкильные макрорадикалы малоактивны, выход мономера значительно больше; например, при деструкции полиметилметакрилата (ПММА) среди продуктов содержится почти чистый мономер. В этих случаях измерены константы деполимеризации концевых макрорадикалов: константа скорости распада макрорадикалов при фотодеструкции ПММА была измерена с использованием секторного ме-

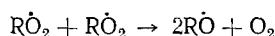
тода Каулеем и Мелвилом при 167° ⁶⁰. Она оказалась равной $5,8 \cdot 10^{-2}$ сек⁻¹. По оценке этих же авторов энергия активации составляет 18,5 ккал/моль. Эти величины хорошо согласуются с данными, полученными при измерении скорости распада радикалов $\sim \dot{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ в ПММА при 20° ³².

Было найдено, что при концентрации радикалов 10^{18} спин/г скорость образования метилметакрилата составляет $0,56 \cdot 10^{15}$ частиц/см³ · сек; отсюда константа скорости распада равняется $0,56 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹. По данным Каулея и Мелвила, она должна быть равна $\sim 10^{-3}$ сек⁻¹ при 20° .

Таким образом, деполимеризация в твердой фазе протекает с такими же скоростями, как и в жидкой фазе⁹.

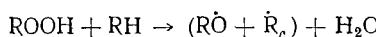
Алcoxильные макрорадикалы. Энергия активации распада алcoxиродикалов в газовой и жидкой фазе не превышает 10—12 ккал/моль⁶¹, т. е. они гораздо менее устойчивы, чем алкильные радикалы.

В механизме термоокислительной деструкции алcoxиродикалам отводится главная роль в разрыве полимерных цепей. Так, Тобольский, исследуя при 80° инициированное окисление полипропилена (в отсутствии разветвления), установил⁶², что в этих условиях на каждую цепь окисления в среднем приходится один разрыв полимерной цепи. Отсюда был сделан вывод о том, что разрыв полимерной цепи происходит в процессе рекомбинации перекисных радикалов:



Образующиеся $\text{R}\dot{\text{O}}$ радикалы распадаются с разрывом полимерной цепи. Таким образом, вероятность распада $\text{R}\dot{\text{O}}$ радикалов близка к 1.

В процессах окисления с вырожденным разветвлением основным источником радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}$ является распад гидроперекиси:



Количественное исследование продуктов распада гидроперекисей полипропилена позволило сделать оценку вероятности распада алcoxильных радикалов⁵⁹. Было установлено, что при разложении гидроперекиси полипропилена количество образующихся кислородсодержащих продуктов (формальдегид, ацетон, ацетальдегид и т. д.), которые могут получаться только из концевых гидроперекисей, составляет примерно 10—15% от общего количества распавшейся гидроперекиси. Следовательно, выход кислородсодержащих продуктов равен произведению $\alpha\beta$, где α — вероятность распада радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}$, а β — доля концевых гидроперекисей от суммарного количества гидроперекиси; β можно определить следующим образом.

Если предположить, что при распаде гидроперекиси образовалось $\alpha\dot{\text{R}}_k$ и $(1 - \alpha)\dot{\text{R}}_{cp}$, то эти радикалы начнут новые цепи окисления длиной v . Каждая цепь, начатая радикалом $\dot{\text{R}}_k$, содержит 1 молекулу R_kOOH и $(v - 1)\text{R}_{cp}\text{OOH}$, а цепь, начавшаяся с $\dot{\text{R}}_{cp}$, вся состоит из R_{cp}OOH . Отсюда $\beta = \alpha/2v$, или $\alpha^2/2v = 0,10 - 0,15$.

В соответствии с⁶³, v при 130° меняется в пределах 5—1,5; отсюда $0,5 \leq \alpha \leq 1$.

Таким образом, скорость разрыва полимерной цепи при окислении полипропилена должна быть не меньше скорости распада гидроперекисей.

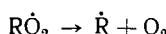
Учитывая, что вероятность распада радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}$ высока ($\sim 1,0$), а выход радикалов из клетки мал ($\sim 1,7 \cdot 10^{-2}$), следует заключить, что

распад этих радикалов происходит за время существования клетки. Если принять энергию активации распада радикалов RO в полипропилене равной 11 ккал/моль и предэкспонент $\sim 10^{13}$ сек $^{-1}$, то можно оценить нижний предел времени существования «клетки» ($\text{RO} + \dot{R}_{\text{cp}}$); он оказывается равным 10^{-6} — 10^{-7} сек $^{-1}$.

Высокая вероятность разрыва цепи при распаде перекиси была обнаружена при окислении сополимеров полиоксиметилена при 160° ⁶⁴. При термоокислительной деструкции каучуков также было показано кинетически, что вероятность распада аллоксирадикалов равна единице⁶⁵, т. е. даже в каучуках при 100 — 130° распад RO идет гораздо быстрее, чем рекомбинация в паре ($\text{RO} + \dot{R}_{\text{cp}}$).

Таким образом, аллоксильные радикалы являются, по-видимому, основными частицами, ответственными как за образование летучих продуктов деструкции, так и за разрыв полимерных цепей.

Кинетика распада перекисных радикалов в тefлоне по реакции



была изучена Воеводским с сотр.²⁴. Константа скорости равна $k = 10^8 \exp(-20000/RT)$ сек $^{-1}$. Энергия связи $\text{R}-\text{OO}$ в этом радикале составляет ~ 10 ккал/моль.

Рассмотрим теперь вклад радикалов RO_2 в деструкцию цепей. В 1959 г. Нейман и сотр.⁶⁶, сравнивая скорость распада гидроперекиси в полимере и скорость изомеризации перекисных радикалов, пришли к заключению, что это величины одного порядка. Появившиеся в последнее время данные подтверждают этот вывод. В работе Чайна и Босса³⁴ показано, что при окислении полипропилена при 130° стационарные концентрации гидроперекиси и перекисных радикалов равны $0,30$ и $10,2 \cdot 10^{-6}$ молей/л соответственно, а константы скорости распада гидроперекиси $16,5 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$. Если считать, что энергия активации изомеризации пероксирадикалов ~ 20 ккал/моль⁶⁷, то оказывается, что скорость изомеризации перекисных радикалов и распада гидроперекиси сравнимы. Этот вывод подтверждается данными Денисова и сотр.⁶⁸, согласно которым вклад изомеризации RO_2 в деструкцию полимерных цепей составляет $\sim 10\%$.

6. Клеточные эффекты и радикальные пары в твердых полимерах

Многочисленные исследования клеточных эффектов при распаде инициаторов в жидкой фазе показали, что вероятность выхода радикалов из клетки, или из радикальной пары, составляет $0,3$ — $0,7$, т. е. 30 — 70% радикалов избегают внутриклеточной рекомбинации. Основным механизмом выхода радикалов является диффузия; это подтверждается тем фактом, что выход радикалов зависит от вязкости, подчиняясь диффузионному уравнению Дебая—Стокса⁶⁹.

Данные по выходам радикалов в средах с высокой вязкостью (в том числе в полимерах) довольно противоречивы. В ряде работ приводятся выходы радикалов, близкие к тем, которые наблюдаются в жидкой фазе. Так, Хаас⁷⁰ при распаде перекиси бензоила в полистироле и поливинилхлориде нашел, что вероятность выхода радикалов из клетки равна $0,5$ — $0,6$. Эти данные согласуются с результатами Денисова и сотр.⁷¹,

* Эта величина достаточно корректна. Действительно, для RO_2 $\epsilon_{\text{изомер.}} - \epsilon_{\text{прод.}} \simeq 8,5$ ккал/моль⁶⁷; при $\epsilon_{\text{прод.}} \simeq 12$ ккал/моль, $\epsilon_{\text{изомер.}} \simeq 20$ ккал/моль.

согласно которым при распаде перекиси лаурила в твердом полистироле (80°) в клетке рекомбинирует $\sim 70\%$ радикалов, а при распаде *бис*-азоизобутиронитрила — ~ 95 —96%.

В твердых полимерах можно ожидать, что выход радикалов по диффузионному механизму резко снижается. Это хорошо иллюстрируется данными табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Продукты разложения *ди*-*трет*-бутилпероксиоксалата
при 35°⁷²

Среда	Вязкость, сайтипаузы	Выход продуктов в расчете на <i>трет</i> -бутилпероксирадикалы, %		
		перекись <i>трет</i> -бутила	<i>трет</i> -бутиловый спирт	ацетон
<i>n</i> -Пентан	0,22	4	95	1
Силиконовая жидкость	74	46	46	0,5
Вазелиновое масло	80	78	16	0
Полихлортрифтотилен	560	88	2	7
Полиизобутилен	>1000	93	4,6	0

Очевидно, что с ростом вязкости растет доля продукта внутриклеточной рекомбинации — перекиси *трет*-бутила, и симбатно падает доля продукта превращения вышедших из клетки радикалов — *трет*-бутианола.

В очень вязких средах наряду с диффузионным механизмом выхода радикалов из клетки существенную роль играют и эстафетные механизмы, включающие взаимодействие активной частицы со стенкой клетки^{70, 73}.

Целесообразно оценить соотношение между различными механизмами выхода из клетки. Диффузионное перемещение низкомолекулярных частиц в полимерах характеризуется коэффициентами диффузии 10^{-7} — 10^{-10} см²/сек. Выход радикалов из клетки путем взаимодействия со стенками клетки (например, отрыв атома водорода) также может быть охарактеризован константой «химической» диффузии, которая связана с константой скорости отрыва атома водорода соотношением $D = 1/6\lambda^2 k'$, где λ — величина порядка межмолекулярного расстояния, k' — частота реакции отрыва атома водорода, равная произведению константы скорости этой реакции k на концентрацию полимера (RH).

Подставив в это уравнение обычные значения $\lambda \approx 5\text{ \AA}$ и $(RH) \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, получим $D \approx 4 \cdot 10^6 k$. Таким образом, чтобы выход радикалов из клетки по эстафетному механизму мог конкурировать с диффузионным механизмом, k должно иметь величину $2,5 \cdot 10^{-14}$ — 10^{-17} см³/сек. Отсюда видно, что для подвижных частиц ($D \geq 10^{-7}$ см²/сек) в основном преобладает диффузионный механизм; только в случае самых реакционноспособных радикалов взаимодействие со стенкой клетки может играть заметную роль.

Выход из клетки менее подвижных частиц, по-видимому, осуществляется по обоим механизмам, причем относительный вклад их определяется реакционной способностью частиц и их подвижностью.

Иллюстрацией этому служат данные Смирнова и др.⁷⁴, измерявших эффективность различных инициаторов в жидких и твердых олигоэфир-акрилатах. Эффективность *бис*-азоизобутиронитрила при переходе от жидкого к твердому олигоэфир-акрилату уменьшается от 0,5 до 0,035, а эффективность ацильных перекисей всего лишь от 0,5 до 0,3. Авторы полагают, что для малореакционного радикала $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}$ выход из

клетки целиком определяется его диффузией и потому резко зависит от вязкости среды. В случае же радикалов $RC\ddot{O}O$ большое значение имеет эстафетный механизм разделения радикальной пары и эффективность инициирования в значительно меньшей степени зависит от вязкости среды. Аналогичным образом можно объяснить приведенные выше результаты Хааса⁷⁰ и другие данные.

В последнее время было показано, что можно наблюдать радикальные пары в клетке методом ЭПР. В таких парах между неспаренными электронами радикалов существует дипольное и обменное взаимодействия, которые проявляются в спектрах ЭПР. Обзор спектров ЭПР и теории бирадикальных систем (в том числе и радикальных пар) дан в обзоре⁷⁵. В радикальных парах, стабилизированных в кристаллах, расстояния между радикалами жестко фиксированы и потому энергия дипольного взаимодействия между неспаренными электронами имеет строго определенную величину; это дипольное расщепление является характерным признаком спектров ЭПР радикальных пар. Из величины этого расщепления определяется среднее расстояние между неспаренными электронами.

В большинстве случаев это расстояние составляет 4—6 Å⁷⁶. Кинетика превращений в радикальных парах азобутиронитрильных радикалов была исследована Лебедевым⁷⁷. Вероятность выхода радикалов из пары при 77° К в азобутиронитриле составляет $\sim 2 \cdot 10^{-3}$. Константа скорости «захлопывания» пары, т. е. рекомбинации радикалов в паре имеет вид⁷⁶:

$$k = 10^8 \exp(-3500/RT) \text{ сек}^{-1}.$$

Таким образом, в твердой фазе даже рекомбинация в паре требует энергии активации, т. е. время жизни радикальных пар может быть достаточно большим.

В стеклах и полимерах следует ожидать широкое распределение радикальных пар по расстояниям между радикалами в парах. Спектры ЭПР в таких случаях сильно уширены и вообще не удается видеть пары в области обычных переходов ЭПР ($\Delta M_s = 1$). Однако недавно были обнаружены радикальные пары в облученных полимерах (полиэтилен, полиформальдегид, полипропилен и др.) путем регистрации «запрещенного» сигнала $\Delta M_s = 2$ ⁷⁸ (этот сигнал соответствует одновременной переориентации обоих электронов пары).

По этим сигналам трудно определять концентрации пар и исследовать кинетику их превращений, однако сам факт их обнаружения в полимерах примечателен. Более перспективными являются поиски широких сигналов радикальных пар при $\Delta M_s = 1$; качественно их также удалось обнаружить^{78, 79}.

III. СВЯЗЬ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ С КИНЕТИКОЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ

В предыдущем разделе были даны убедительные доказательства того, что в большинстве твердых полимеров рекомбинация радикалов осуществляется по эстафетному механизму.

На первый взгляд, отсюда следует, что кинетика реакций должна определяться только химической реакционностью радикалов и не должна быть чувствительной к физическому состоянию и физическим свойствам полимерной матрицы. Однако ряд фактов противоречит такому заключению. Так, известно, что температурные области размораживания молекулярных движений (измеренные, например, методом ЯМР) совпадают с областями гибели радикалов. Кинетика рекомбинации радикалов

в полиэфиракрилатных стеклах качественно связана с жесткостью матрицы²⁹. Скорость гибели алкильных радикалов в ориентированном полистироле гораздо ниже, чем в неориентированном полимере¹³. Скорость рекомбинации перекисных радикалов ПММА в напряженном полимере в много раз больше, чем в предварительно отпущенном⁵.

Связь кинетики реакций с кинетикой молекулярных движений носит часто не только качественный, но и количественный характер. Так, в ПММА эффективная энергия активации гибели алкильных радикалов составляет 28 ккал/моль²⁶, а энергия активации сегментальных движений, измеренная ЯМР, равна 27±10 ккал/моль⁸⁰. В полипропилене гибель радикалов в низкотемпературной области происходит с энергией активации 11 ккал/моль; энергия активации молекулярных движений в этой же области температур (100—250° К) составляет 13 ккал/моль. В высокотемпературной области (>250° К) эти же энергии активации равны соответственно 48 и 58 ккал/моль⁸⁰. Такая же картина наблюдается в полиэтилене³¹. При этом в высокотемпературных областях происходит гибель радикалов со стереохимической конформацией, соответствующей правильной спирали, тогда как радикалы с искаженной структурой, сильно отличающейся от спиральной, рекомбинируют при низких температурах (локализованы они, по-видимому, в аморфных областях или дефектах структуры).

Часто такое количественное соответствие рассматривается как доказательство диффузионного механизма рекомбинации радикалов, а высокие энергии активации рекомбинации объясняют обычно кооперативным характером диффузии, требующим одновременной перестройки структуры и упаковки большого числа сегментов и звеньев полимерных цепей.

Нужно, однако, отметить, что в подавляющем большинстве таких случаев предэкспоненциальные множители констант скоростей аномально велики и не имеют физического смысла. Кроме того, существует линейная связь между логарифмом предэкспонента (или энтропией активации) и энергией (энталпийей) активации — компенсационный эффект (КЭФ). Поэтому ясно, что приведенного выше чисто качественного объяснения соответствия между кинетикой реакций и кинетикой молекулярных движений недостаточно.

На тот факт, что в реакциях рекомбинации радикалов в полимерах имеется КЭФ, впервые обратили внимание Лебедев, Цветков и Воеводский²⁴. Они же предложили объяснение КЭФ, приняв гипотезу о том, что в том диапазоне температур, в котором протекают реакции рекомбинации, вследствие изменений в структуре полимера энергия активации с ростом температуры падает. Тогда эффективные энергии активации и предэкспонент имеют вид

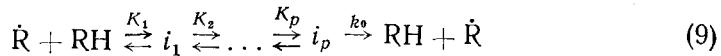
$$\varepsilon_{\text{эфф}} = \varepsilon(T) - T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (7)$$

$$k_{\text{эфф}}^0 = k^0 \exp \left(- \frac{1}{R} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \quad (8)$$

и связаны компенсационной зависимостью $\lg k_{\text{эфф}}^0 = A + B \varepsilon_{\text{эфф}}$.

Однако такое объяснение КЭФ и кинетических особенностей рекомбинации справедливо лишь в рамках предположения о диффузионном механизме рекомбинации. В действительности необходимо искать кинетические модели, которые давали бы КЭФ в рамках эстафетного механизма рекомбинации, т. е. КЭФ для констант скоростей эстафеты k_t (см. табл. 5 и 6).

Наиболее естественной представляется следующая модель. Реакция $R + RH$ (или $RO_2 + RH$) требует определенной ориентации реагентов, требует реализации состояния, предшествующего активированному комплексу. Достижение такого «предстартового» состояния i_p происходит через ряд термодинамически равновесных состояний $i_1, i_2 \dots i_{p-1}$, соответствующих различным ориентациям реагентов. Кинетическую схему реакции можно представить следующим образом:



где K_i — константы равновесия между различными состояниями, k_0 — константа скорости реакции в «предстартовом» состоянии.

Нетрудно показать, что измеряемая эффективная константа скорости тогда равна $k_{\text{эфф}} = k_0 \prod_p K_p$, где \prod_p символ произведений констант K_p всех p -состояний.

В простейшем случае можно считать, что все состояния равноценны, т. е. для всех констант равновесия можно записать

$$K_p = e^{\Delta S_p / R} e^{-\Delta H_p / RT}.$$

Тогда

$$k_{\text{эфф}} = k_0^0 \exp(p \Delta S_p / R) \exp\left(-\frac{\epsilon + p \Delta H_p}{RT}\right) \quad (10)$$

здесь k_0^0 и ϵ — предэкспонент и энергия активации реакции из состояния i_p .

Очевидно, что в этом уравнении заложен КЭФ; кроме того, поскольку число состояний p может зависеть от температуры, это уравнение содержит в себе дополнительную причину КЭФ по механизму, предложенному Лебедевым, Цветковым и Воеводским²⁴. Нужно отметить, что уравнение, подобное (10), можно получить в предположении о том, что «предстартовое» состояние достигается «одновременной» перестройкой большого кооператива, однако в рамках рассматриваемой выше модели такое предположение не является необходимым.

Уравнение (10) содержит в себе также связь кинетики реакций с кинетикой молекулярных движений. В самом деле, для движения полимерного сегмента, или некоторой частицы-зонда, находящейся в матрице полимера (например, парамагнитного зонда⁸¹) применима схема (9) и справедливы все высказанные в связи с этой схемой соображения. Тогда для частоты движения сегмента (или зонда) имеем уравнение $v_{\text{эфф}} = v_0^0 \prod_p K_p$ или

$$v_{\text{эфф}} = v_0^0 \exp(p \Delta S / R) \exp\left(-\frac{\epsilon_r + p \Delta H_p}{RT}\right)$$

Это уравнение аналогично (10); здесь v_0^0 и ϵ_r — истинные предэкспонент и энергия активации собственного движения сегмента или зонда. В частности, если окажется, что ϵ и $\epsilon_r \ll p \Delta H_p$, тогда эффективные энергии активации реакции молекулярного движения будут равными; примеры такого совпадения уже приводились вначале этого раздела.

Таким образом, кинетическая модель, представленная схемой (9), качественно удовлетворительно описывает и КЭФ, и связь кинетики реакций со структурой полимера и кинетикой молекулярных движений. Можно полагать, что эти соображения в принципе применимы ко всем радикальным реакциям в твердых полимерах, в том числе и к реакциям в радикальных парах.

Конечно, вопрос о связи кинетики реакций со структурой, свойствами и молекулярной подвижностью полимеров остается одним из основных принципиальных вопросов; здесь практически еще ничего не сделано и почти ничего не известно, кроме некоторых общих представлений. Аналогичная ситуация характерна и для жидкофазных радикальных реакций⁸²; для обоих случаев необходимо решение общей кинетической задачи.

* * *

В приведенном обзоре рассмотрены практически все наиболее важные радикальные реакции деструкции и стабилизации полимеров, оценена их роль в общем процессе и дана их количественная кинетическая характеристика.

Нужно отметить, что уровень количественной кинетики радикальных реакций деструкции и стабилизации полимеров довольно низок. Для большинства элементарных реакций количественные данные отсутствуют и приходится ограничиваться лишь приближенными оценками энергий активации и констант скоростей. Для многих реакций данные очень противоречивы; часто это относится не только к кинетическим константам, но даже к механизмам. Наиболее противоречивы данные по реакциям продолжения и обрыва цепи, вырожденного разветвления и участия ингибиторов в этих процессах, хотя именно эти реакции наиболее важны при термоокислительной деструкции.

Однако уже сейчас ясны основные отличия в механизме деструкции и стабилизации твердых полимеров по сравнению с жидкофазным окислением; развита кинетическая теория твердофазных реакций, уровень которой вполне достаточен для решения задач деструкции и стабилизации твердых полимеров; ясен в основном физический смысл констант скоростей реакций в твердой фазе и отличия его от физического смысла «жидкофазных» и «газофазных» констант. Экспериментальные трудности исследования элементарных радикальных реакций в твердых полимерах в большинстве случаев также не имеют принципиального характера.

По существу в настоящее время сделаны лишь первые шаги в этой области, сформулированы основные кинетические проблемы, связанные со спецификой твердой фазы. Решение этих задач составляет важное звено в создании научных основ стабилизации полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, **8**, 245 (1967).
2. T. Waite, J. Chem. Phys., **28**, 103 (1958); Phys. Rev., **107**, 463 (1957).
3. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, **6**, 522 (1965).
4. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Усп. химии, **26**, 720 (1967).
5. П. Ю. Бутягин, ДАН, **140**, 145 (1961).
6. B. Smaller, J. Remke, E. Auger, J. Chem. Phys., **48**, 5174 (1968).
7. B. R. Loy, J. Phys. Chem., **65**, 58 (1961).
8. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Кинетика и катализ, **9**, 1016 (1968).
9. П. Ю. Бутягин, Исследование элементарных процессов при механо-химических превращениях в полимерах, Докт. диссерт. ИХФ АН СССР, М., 1967.
10. F. Daiton, Trans. Faraday Soc., **55**, 92a (1959).
11. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Р. Р. Одинцова, А. А. Берлин, Высокомол. соед., **9Б**, 108 (1967).
12. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, Там же, **9Б**, 103 (1967).
13. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Физ. тв. тела, **5**, 675 (1963).
14. М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Г. В. Чубрева, А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, Высокомол. соед., **5**, 1339 (1963).

15. H. Fischer, K. Hellwege, P. Neudörfel, Sixth intern. Symp. on free radicals, Cambridge, 1963.
16. E. Lawton, R. Powell, J. Walwitt, J. Polymer Sci., **32**, 257, 277 (1958).
17. П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанов, А. М. Дубинская, М. У. Кислюк, Высокомол. соед., **10**, 2265 (1968).
18. P. Neudörfel, Kolloid.-Ztschr. und Ztschr. Polym., **224**, 25 (1968).
19. P. Neudörfel. Там же, **224**, 132 (1968).
20. Т. С. Федосеева, А. С. Кузьминский, Химия высоких энергий, **1**, 3 (1967).
21. А. С. Кузьминский, М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Я. С. Лебедев, А. Л. Бучаченко, В. Ф. Черткова, ДАН, **146**, 611 (1962).
22. D. Ballantine, Y. Shinokaga, The fifth intern. symp. on free radicals, Uppsala, Sweden, 1961.
23. D. Geumeg, C. Wagner, Nature, **208**, 82 (1965).
24. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **1**, 496 (1960).
25. Я. С. Лебедев, Сб. Радиационная химия полимеров. «Наука», М., 1966, стр. 228.
26. Sh. Ohnishi, I. Nitta, J. Polymer Sci., **38**, 451 (1959).
27. Z. Kuri, H. Ueda, Sh. Shida, J. Chem. Phys., **32**, 371 (1960).
28. З. С. Егорова, О. М. Малинский, В. Л. Карпов, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Кинетика и механизм трехмерной полимеризации (на примере полиэфиракрилатов). Докт. дис., М., ИХФ АН СССР, 1966.
29. S. Naga, S. Shimada, H. Kashiwaga, J. Sohma, J. Polymer Sci., **A2**, 6, 1453 (1968).
30. S. Naga, H. Kashiwaga, J. Sohma, Там же, **A2**, 5 929 (1967).
31. П. Ю. Бутягин, ДАН, **165**, 103 (1965).
32. С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусламский, Физика и химия макромолекул, «Наука», М., 1965.
33. J. Chien, C. Boss, J. Polymer Sci., **A1**, 5, 3091 (1967).
34. А. Л. Бучаченко, К. Я. Каганская, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, **1**, 49 (1960).
35. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 622.
36. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ДАН, **131**, 880 (1960).
37. В. В. Дудоров, А. Л. Самвелян, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Изв. АН АрмССР, **15**, 311 (1962).
38. Э. Манясеек, Д. Берек, М. Мичко, Ю. Павлинец, Высокомол. соед., **3**, 1104 (1961).
39. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, **2**, 918 (1962).
40. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Там же, **3**, 750 (1963).
41. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Там же, **3**, 743 (1963).
42. J. C. W. Chien, H. Jabloner, J. Polymer Sci., **A1**, 6, 393 (1968).
43. J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, Там же, **A1**, 6, 381 (1968).
44. J. C. W. Chien, Там же, **A1**, 6, 375 (1968).
45. Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед. (в печати).
46. А. М. Толкс, В. С. Пудов, Там же, (в печати).
47. В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Там же **A11**, 2276 (1969).
48. C. D. Cook, D. A. Kuhn, R. F. Apple, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2002 (1956).
49. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., **50**, 393, 413 (1961).
50. Л. Л. Ясина, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, **10**, 435, (1969).
51. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., **5**, 1507 (1963).
52. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, ДАН, **151**, 148 (1963).
53. M. C. Lin, K. J. Laidler, Canad. J. Chem., **44**, 2927 (1966).
54. В. Д. Моисеев, М. Б. Нейман, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», М., стр. 114.
55. W. J. Bailey, C. L. Liotto, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, **5**, 333 (1964).
56. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников. Высокомолек. соед., **10**, 111 (1967).
57. В. А. Радиг, В. С. Пудов, П. Ю. Бутягин, Там же, **9Б**, 414, (1967).
58. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Там же, **10**, 287 (1968).
59. P. R. E. J. Cowley, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A211**, 320 (1952).
60. P. Gray, A. Williams, Chem. Rev., **59**, 239 (1959).
61. A. V. Tobolsky, P. M. Norling, N. H. Frick, H. Yu. J. Am. Chem. Soc., **56**, 3925 (1964).
62. В. С. Пудов, Исследование твердофазного окисления изотактического полипропилена), Канд. диссерт. ИХФ АН СССР, М., 1963.
63. Е. Г. Склярова, А. Ф. Луковников, ДАН, **175**, 1267 (1967).

65. С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко, Высокомол. соед., **A8**, 1767 (1967).
66. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Ладер, Высокомол. соед., **1**, 1969 (1959).
67. А. В. Налбандян, Adv. in Chem., 1968, 3.
68. Е. Т. Денисов, Высокомол. соед. (в печати).
69. Я. И. Френкель, Кинетические свойства жидкости, Изд. АН СССР, М., 1945.
70. Н. С. Наас, J. Polymer Sci., **39**, 493 (1959).
71. Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Л. А. Зборщик, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, ОХН, **1968**, 1500.
72. Ф. Р. Мэйо, Химия и техн. полим., **1967**, № 12, 37.
73. Н. С. Наас, J. Polymer Sci., **54**, 287 (1961).
74. Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, **7**, 990 (1966).
75. Г. М. Жидомиров, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, **8**, 1110 (1967).
76. Я. С. Лебедев, Сб., посвященный памяти В. В. Воеводского, Изд. СО АН СССР, Новосибирск.
77. Я. С. Лебедев, ДАН, **171**, 378 (1966).
78. M. Iwasaki, T. Ichikawa, J. Chem. Phys., **46**, 2851 (1967).
79. Л. Я. Джавахашвили, Г. Д. Кетиладзе, Т. И. Санадзе, Физ. тв. тела, **10**, 3715 (1968).
80. J. Powles, J. Polymer Sci., **22**, 79 (1956).
81. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Kovarskii, М. Б. Нейман, Высокомол. соед., **10A**, 1930 (1968).
82. A. L. Buchachenko, A. M. Wasserman, A. L. Kovarskii, Intern. Journ. of Kinetics, Int. J. Chem. Kinetics, **1**, 361 (1969).
83. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., **A11**, 1812 (1969).

Институт химической физики
АН СССР, Москва