

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1982 г.

ТОМ LI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541 (515 + 124.16)

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНЫХ
РЕАКЦИЙ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Буаченко А. Л.

Кинетика радикальных реакций в твердых полимерах имеет ряд особенностей, которые рассмотрены в обзоре на примере гибели макрорадикалов, реакций макрорадикалов с макромолекулами, а также реакций с участием низкомолекулярных веществ. Подробно обсуждены механизм и кинетика перемещения свободной валентности в твердых полимерных матрицах. Особое внимание удалено связи молекулярной подвижности с кинетикой радикальных реакций в твердых полимерах.

Библиография — 154 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	361
II. Кинетические особенности радикальных реакций в твердых полимерах	362
III. Реакции с участием низкомолекулярных веществ	364
IV. Гибель макрорадикалов	371
V. Реакции макрорадикалов с макромолекулами: $R_1 + R_2 H \rightarrow R_1 H + R_2$	384
VI. Физические механизмы взаимосвязи химической кинетики и молекулярной динамики	387

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к теоретическим проблемам кинетики радикальных реакций в твердых полимерных матрицах возник на рубеже 50—60-х годов в связи с развитием радиационной химии полимеров, а позднее — в связи с вопросами стабилизации и модификации, а также микромеханики разрушения полимеров.

Уже первые работы показали, что кинетика радикальных реакций в твердых полимерах отличается рядом особенностей: она в значительно большей степени, чем в жидкой фазе, зависит от физических свойств среды, прежде всего от молекулярной подвижности; основные представления химической кинетики, развитые для реакций в газовой и жидкой фазах, — закон действующих масс и уравнение Аррениуса — во многих случаях формально не выполняются и т. д. Это заставляет рассматривать кинетику радикальных реакций в твердых полимерах как самостоятельный раздел химической кинетики. Сюда же примыкают вопросы кинетики радикальных процессов в твердых органических низкомолекулярных матрицах. Результаты этих исследований обобщены в ряде обзоров и монографий [1—11].

В последнее время в этой области обнаружены своеобразные явления, что повлекло за собой создание новых теоретических моделей; резко возрос объем количественной кинетической информации. Цель обзора — дать анализ современного состояния экспериментальных и теоретических исследований (прежде всего последних лет) в области

кинетики радикальных реакций в твердых полимерах, вскрыть главные особенности этих процессов, сформулировать основные идеи и узловые проблемы. Вместе с тем настоящий обзор не претендует на полноту охвата обширного экспериментального и теоретического материала.

II. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

Кинетика радикальных реакций в твердых полимерах отличается рядом феноменологических особенностей.

1. Переход от жидкой фазы к твердым полимерам часто сопровождается заменой простых кинетических законов сложными, специфичными для твердой фазы. Наиболее ярким примером является так называемая ступенчатая кинетика — замедление скорости реакции задолго до полного расходования реагентов («кинетическая остановка»). Она наблюдается в реакциях рекомбинации радикалов и радикальных пар, присоединения кислорода к макрорадикалам, радикального замещения и т. д. Теория ступенчатой кинетики дана в работах [2, 10—13]. Считается, что наблюдение ступенчатой кинетики указывает на распределение реагирующих частиц по константам скорости¹. Поэтому в отличие от обычной кинетики, описывающей реакцию с помощью одной «монохроматической» константы, ступенчатую кинетику часто еще называют «полихроматической».

2. В большинстве случаев экспериментально определяемые Аррениусовские параметры констант скорости бимолекулярных реакций в твердых полимерах (эффективные энергии активации и предэкспоненциальные множители) сильно завышены по сравнению с «нормальными» значениями, характерными для газофазных и жидкофазных реакций; они часто связаны компенсационной зависимостью (компенсационный эффект, КЭФ):

$$\lg (k_0)_{\text{эфф}} = a + bE_{\text{эфф}} \quad (1)$$

КЭФ широко распространен как в химической кинетике, так и в кинетике некоторых физических процессов (диффузия, вязкость молекулярная подвижность и т. д.) и обсуждается в ряде работ [1, 7, 14—18]. В подавляющем большинстве случаев КЭФ не имеет реального физического смысла и является лишь следствием некорректного применения уравнения Аррениуса. Наиболее общая идея о происхождении КЭФ высказана в работе [15]. Если истинная энергия активации по какой-либо причине изменяется с температурой, то уравнение Аррениуса, строго говоря, неприменимо для анализа экспериментальных результатов. Однако, если температурная зависимость энергии активации ($\partial E / \partial T$) не слишком сильная, то в сравнительно узком интервале температур экспериментальные данные удается формально описать уравнением Аррениуса, но получаемые при этом эффективные значения $E_{\text{эфф}}$ и $(k_0)_{\text{эфф}}$ отличаются от истинных

$$E_{\text{эфф}} = E - T(\partial E / \partial T)$$

$$(k_0)_{\text{эфф}} = k_0 \exp\left(-\frac{1}{R} \frac{\partial E}{\partial T}\right)$$

и связаны компенсационной зависимостью (1). Если, например, $E = 10$ ккал/моль, а $\partial E / \partial T = -0,05$ ккал/моль·град, то при 300 К полу-

¹ Как показало недавнее исследование кинетики реакции $\dot{C}_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_5\dot{O}_2$ в твердом метаноле [14], этот вывод не является однозначным. Если ступенчатая кинетика обусловлена наличием распределения по константам скорости, то уменьшение концентрации C_2H_5 будет описываться выражением

$$[\dot{C}_2H_5] = [\dot{C}_2H_5]_0 \sum g_i \exp(-k_i [O_2] t)$$

где g_i — статистический вес константы скорости k_i . В координатах $\lg([C_2H_5]/[C_2H_5]_0) - [O_2]_t$ кинетические кривые, полученные при различных значениях $[O_2]$ ($[O_2] \gg [C_2H_5]_0$), должны сливаться, что не наблюдается.

чаем $E_{\text{эфф}} = 25$ ккал/моль, т. е. в 2,5 раза выше истинной. Это компенсируется кажущимся повышением предэкспоненциального множителя в 10^{11} раз.

Другая причина появления КЭФ может быть связана с «полихроматичностью» кинетики реакций в твердой фазе. Если распределение реагирующих частиц по константам скорости обусловлено их распределением по энергиям активации, то это автоматически приводит к компенсационному эффекту [16, 17]. Необходимо отметить, что КЭФ может иметь место и при достаточно узком распределении по константам скорости, когда «ступенчатый характер» кинетики еще непосредственно не обнаруживается.

3. Абсолютные значения констант скорости реакций в твердых полимерах в большинстве случаев значительно ниже констант скорости аналогичных реакций в газовой и жидкой фазах. Это относится не только к быстрым реакциям, которые в полимерных матрицах лимитируются скоростью встречи реагентов (это вполне естественно), но и к сравнительно медленным процессам, протекающим в кинетическом режиме.

4. Как будет показано ниже, кинетика реакций в твердых полимерах связана с кинетикой молекулярных движений. В принципе есть два «канала», по которым молекулярная динамика полимера может влиять на кинетику химических реакций: 1) изменение констант скорости встречи в результате изменения коэффициентов поступательной диффузии низкомолекулярных реагентов, а также макрорадикалов и макромолекул (в последнем случае вследствие изменения частот и амплитуд сегментальных движений); 2) влияние на взаимодействие реагирующих частиц в паре, в клетке, т. е. на собственно химический акт. Первый «канал» влияния молекулярной подвижности на кинетику достаточно тривиален. Эффект же влияния молекулярной подвижности непосредственно на химический акт представляет большой интерес, он специфичен для реакций в твердых полимерах и не имеет пока аналогий в жидкой фазе.

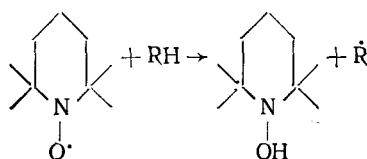
Кроме указанных выше принципиальных особенностей кинетики реакций в твердых полимерах можно отметить еще ряд других, менее существенных — явную кинетическую неэквивалентность различных областей полимера, часто встречающуюся неравномерность распределения реагентов по образцу (особенно в аморфно-кристаллических полимерах). Эти аномалии связаны в основном со структурно-физической неоднородностью (микрогетерофазностью) ряда полимеров и довольно сильной «замороженностью» диффузии реагирующих частиц.

С повышением температуры интенсивность молекулярных движений в полимере возрастает и одновременно типично «твёрдофазная» ступенчатая кинетика все более приближается к обычной «жидкофазной». Границей, хотя и не всегда резко выраженной, является температура стеклования (T_g). При переходе через T_g наблюдается смена кинетических законов гибели макрорадикалов [10], изомеризации низкомолекулярных веществ в полимерных матрицах [19—21], таких сложных процессов, как окисление [22] и привитая полимеризация [23]; изменяется характер влияния внешнего давления на кинетику рекомбинации макрорадикалов [22—25]. При температуре T_g иногда наблюдается излом на кривых температурной зависимости скорости распада радикальных инициаторов [26] и гибели макрорадикалов [27—28], а также коэффициентов диффузии газов и паров [29].

Ступенчатая твёрдофазная кинетика, которая реализуется в условиях сильной замороженности молекулярных движений при температурах ниже T_g , неоднократно обсуждалась [1—4, 10—13]. В то же время кинетика реакций в более «мягких» полимерных матрицах, представляющая большой практический интерес, стала широко изучаться лишь в последние годы. В данном обзоре основное внимание будет уделено последнему случаю.

Прежде чем рассматривать кинетику конкретных радикальных реакций в твердых полимерах, необходимо ответить на вопрос — обусловлены ли отмеченные выше кинетические аномалии большим молекулярным весом реагирующих частиц или они связаны с фазовым состоянием полимера как твердого тела. Ряд факторов свидетельствует в пользу второго положения.

1. Константы скорости реакции стабильного нитроксильного радикала



с расплавленным полиэтиленом и его низкотемпературными аналогами — *н*-гептаном и *н*-гексадеканом — при 175—220° совпадают [30].

2. Практически не отличаются также константы скорости реакций трет-бutoксильного радикала с полипропиленом, полистиролом и их низкомолекулярными аналогами в растворах при 125° [31]. При более низкой температуре (45°) появляются некоторые различия, но они, по-видимому, обусловлены наличием в этих условиях специфической конформации макромолекул (клубок), что уменьшает доступность ряда участков макромолекул и эквивалентно уменьшению эффективной концентрации полимера.

3. Весьма близки константы скорости гибели перекисных макрорадикалов полистирола в растворе при 25° ($1,6 \cdot 10^5$ л/моль·с [32]) и их низкомолекулярных аналогов — перекисных радикалов изопропилбензола (10^4 — 10^5 л/моль·с [33, 34]).

В то же время ряд кинетических особенностей радикальных реакций в твердых полимерах наблюдается и в тех случаях, когда оба реагента — низкомолекулярные вещества (см. ниже, гл. III), а также для реакций в твердых низкомолекулярных матрицах [1—3, 8]. Таким образом, основная причина кинетических аномалий реакций в твердых полимерных матрицах связана с особенностями фазового состояния рассматриваемых систем, прежде всего с ограниченностью молекулярных движений.

III. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Особенность этих реакций состоит в том, что по меньшей мере один из реагентов сравнительно легко перемещается по полимеру за счет физической диффузии и скорость процесса лимитируется встречей реагентов только в случае достаточно быстрых реакций. Однако поскольку коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в твердых полимерах все же ниже, чем в жидкостях, граница, при которой происходит смена кинетического режима на диффузионный, сдвигается в область более медленных реакций. Для большинства процессов с участием низкомолекулярных веществ не возникает вопроса об их химизме, и получаемая кинетическая информация обычно может быть отнесена к конкретной элементарной реакции.

Теория диффузионно-контролируемых реакций в твердых матрицах (в том числе и полимерных) рассматривается в работах [2, 7, 10, 35, 36] и в самом общем виде в [37]. Для бимолекулярной реакции A и B, из которых B — низкомолекулярное вещество, можно выделить три стадии:

1) макродиффузионная — когда реагенты неравномерно распределены по объему и диффузия B идет за счет градиента его концентрации;

2) микродиффузионная — градиента концентрации нет и скорость процесса определяется скоростью встреч A и B, результатом встречи является образование пары [A...B];

3) кинетическая стадия — химическое взаимодействие в паре.

Более интересен случай, когда градиента концентраций нет. Согласно простейшей модели [35], химическое взаимодействие осуществляется при попадании А и В в одну клетку объемом v^* (порядка объема молекулы). В квазистационарном приближении для концентрации пар [A...B] получаем:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_{\text{эфф}}[A][B]$$

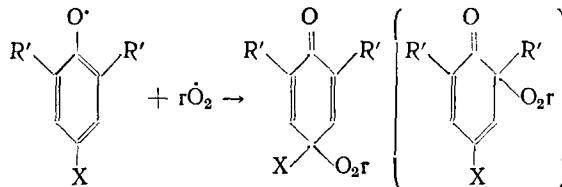
$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_\theta k_x}{k_\theta + k_x} v^* \quad (2)$$

где k_θ и k_x — константы скорости микродиффузационной и химической стадий. Если $k_\theta \ll k_x$, то $k_{\text{эфф}} \approx k_\theta v^*$ (лимитирует стадия 2), если же $k_\theta \gg k_x$, то $k_{\text{эфф}} \approx k_x v^*$ (лимитирует стадия 3). В общем случае величины k_θ и k_x складываются по закону кинетических сопротивлений (уравнение (2)).

Хотя по реакциям с участием низкомолекулярных веществ имеется большой экспериментальный материал, значительная часть работы либо имеет качественный характер, либо кинетика исследована в специфических условиях (механодеструкция, низкие температуры²), которые не позволяют достаточно строго сравнивать полученные константы скорости с соответствующими параметрами реакций в жидкой фазе.

Довольно много работ посвящено присоединению кислорода к макрорадикалам. Этот процесс представляет интерес для кинетики окисления полимеров. Константы скорости взаимодействия O_2 с алкильными радикалами в жидкой фазе велики ($\sim 10^8$ л/моль·с [33]) и поэтому в твердых полимерах, где коэффициенты диффузии O_2 существенно ниже, чем в жидкости, эта реакция обычно протекает в диффузационной области [36, 40–42]. Так, в полистироле скорость присоединения O_2 не зависит от природы радикалов [40]. Значения коэффициентов диффузии O_2 , определенные из кинетики реакции $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2$, близки к величинам, найденным независимыми методами. Например, величина D_{O_2} , полученная из кинетики окисления аллильных макрорадикалов в аморфной фазе γ -облученного полиэтилена, при 190 К составляет $1 \cdot 10^{-10}$ см²/с [41], а прямые измерения D_{O_2} [43] дают величину $5 \cdot 10^{-11}$ см²/с (экстраполяция к 190 К). При низких температурах наблюдается ступенчатая кинетика окисления макрорадикалов [40, 42], что согласуется со «ступенчатым» характером самого процесса диффузии кислорода [44]. Однако, по данным [3], взаимодействие O_2 с макрорадикалами полиметилметакрилата, полистирола и поливинилацетата, полученными при механодеструкции полимеров, происходит в кинетическом режиме, а наблюдаемые константы скорости явно ниже диффузионных.

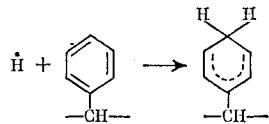
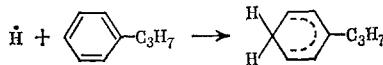
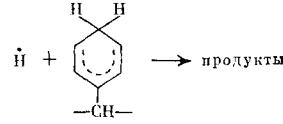
В диффузионном режиме происходит, по-видимому, и рекомбинация феноксильных радикалов с макрорадикалами. В жидкой фазе константы скорости реакции

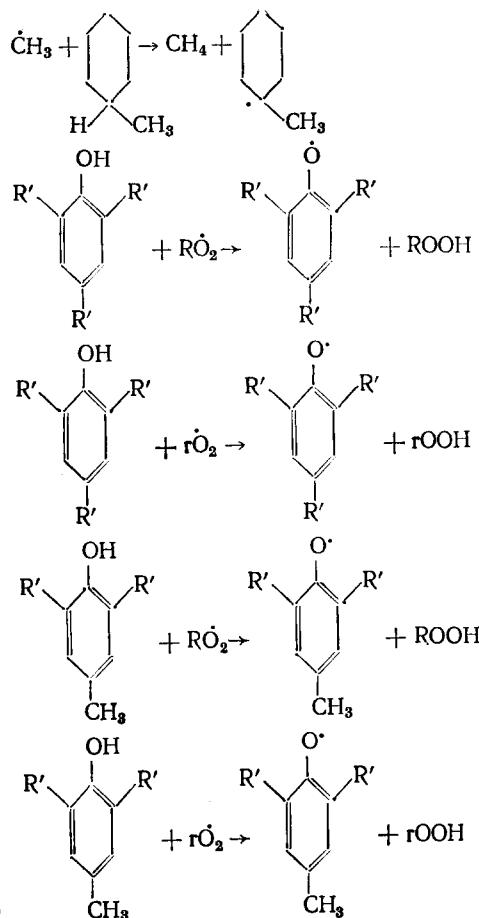


(здесь и далее в структурных формулах $R' = \text{трет-Ви}$) близки к 10^8 л/моль·с [45], в твердом полипропилене эта величина существенно снижается (для $X = C(CH_3)_3$, $k = 6 \cdot 10^6$ л/моль·с при 80°) [46]. Оцененный отсюда коэффициент диффузии 2,4,6-три-трет-бутилфеноксила ($2,5 \cdot 10^{-8}$ см²/с при 80°) совпадает с измеренным непосредственно в этом же полимере коэффициентом диффузии близкого по молекулярной массе ионола [47].

² При низких температурах существенными могут оказаться туннельные эффекты [38, 39].

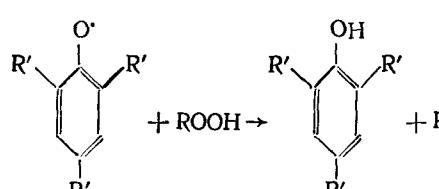
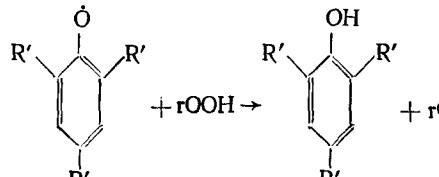
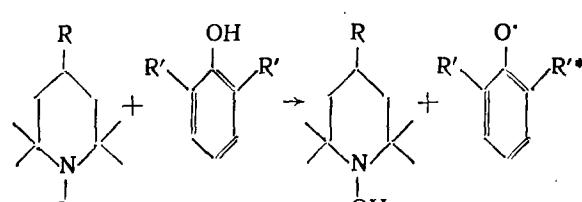
Константы скорости реакций низкомолекулярных веществ в твердых полимерах и в жидкой фазе (при 25°)

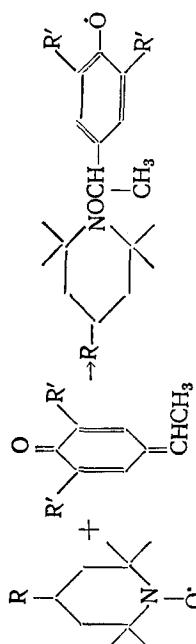
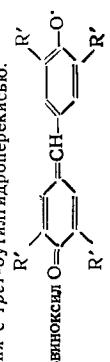
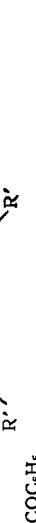
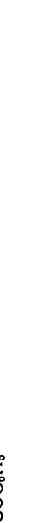
Реакция	Полимер или растворитель	k_0 , л/моль·с	E , кк·л/моль	k , л/моль·с	Ссылки
	Полистирол	$9,4 \cdot 10^4$	1,3	$1 \cdot 10^4$	[48]
	<i>n</i> -гептан	—	—	$3,3 \cdot 10^8$ (23°)	[33]
	полистирол	$1,2 \cdot 10^6$	0,8	$3,2 \cdot 10^5$	[48]
\dot{H} + радикалы \rightarrow продукты $\dot{C}H_3 + RH \rightarrow CH_4 + R$	жидкая фаза полипропилен	$2,7 \cdot 10^{11}$	20,6	$>10^8$ $0,2$ (100°)	[33] [49]



	μ-гептан	$7,3 \cdot 10^9$	10,7	$3,8 \cdot 10^3 (100^\circ)$	[33]
	полипропилен	$6,3 \cdot 10^{15}$	19,8	$3,2 \cdot 10^3 (80^\circ)$	[46]
	этилбензол	$8,8 \cdot 10^6$	4,1	$2,5 \cdot 10^4 (80^\circ)$	[50]
	полипропилен	—	—	$8,1 \cdot 10^3 (115^\circ)$	[51]
	этилбензол	$3,7 \cdot 10^7$	4,9	$6,5 \cdot 10^4 (115^\circ)$	[50]

ТАБЛИЦА 1 (ОКОНЧАНИЕ)

Реакция	Полимер или растворитель	k_{00} л/моль·с	E , ккал/моль	k , л/моль·с	Ссылки
	полипропилен	$2,5 \cdot 10^9$	16,0	$4,5 \cdot 10^{-3}$	[52]
То же	полипропилен	$9,7 \cdot 10^{15}$	26,6	$3,1 \cdot 10^{-4}$	[46]
»	полиэтилен	$2,5 \cdot 10^{10}$	16,5	$2 \cdot 10^{-2}$	[52]
	бензол	$3,3 \cdot 10^6$	9,6	0,30	[45]
$\dot{G} + ROOH \rightarrow RO_2 + GH^{**}$	полипропилен	$1,7 \cdot 10^{11}$	23,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	[53]
То же	раствор гидро-перекиси полипропилена в бензоле	$1,6 \cdot 10^5$	10,0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	[54]
	полипропилен	$5 \cdot 10^8$	18,0	$3 \cdot 10^{-5}$	[55]

 To же	 * Реакция с трет-бутилгидроперекисью.	 ** Гальваниоксид	 *** R = -COOC ₆ H ₅
бензол	полипропилен	бензол	бензол
10,0	11,0	7,0	7,0
1,3·10 ⁴	1,6·10 ⁴	1,6·10 ²	1,2·10 ⁻³
5,6·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴		
[55]	[56]	[56]	

Значительно больший интерес для теории радикальных реакций в твердых полимерах представляют реакции, протекающие в кинетическом режиме (табл. 1). Следует весьма осторожно относиться к приведенным в табл. 1 данным. Одна из причин состоит в том, что не всегда можно исключить наличие в полимере остатков растворителей, которые обычно используются для введения в полимер низкомолекулярных веществ. Иногда даже следы растворителя, как будет показано ниже, способны сильно увеличивать скорость реакций в твердых полимерах. По этой причине константы скорости, измеренные в работах [52, 53, 55, 56], следует рассматривать лишь как верхнюю границу истинных констант скорости в твердых полимерных матрицах.

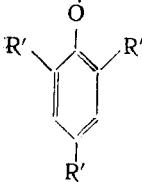
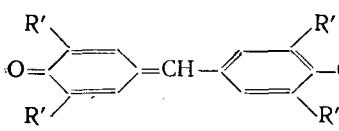
Первое, что обращает на себя внимание при анализе данных табл. 1, — существенное (до $\sim 10^4$ раз) снижение констант скорости реакций в твердых полимерах по сравнению с жидкой фазой. В большинстве случаев это обусловлено увеличением энергии активации (при этом обычно наблюдается КЭФ), для реакций же атомов водорода — уменьшением предэкспоненциального множителя³. Подчеркнем еще раз, что отмеченное снижение констант скорости при переходе к твердым полимерам ни в коей мере не связано с диффузионными затруднениями — в некоторых случаях (например, для реакций метильного радикала с полимерами, феноксильных радикалов с полимерными гидроперекисями, нитроксильных радикалов с фенолами) константы скорости встречи реагентов, оцененные из коэффициентов диффузии соответствующих низкомолекулярных веществ, на 5—10 порядков превышают экспериментальные константы.

Другая особенность реакций с участием низкомолекулярных веществ, которая была впервые обнаружена в работе [57], — некоторая нивелировка реакционной способно-

³ Отметим, что константы скорости реакций атомов водорода измерены при низких температурах, при которых часто реализуется туннельный механизм [38, 39], а именно для туннельного механизма характерны низкие значения предэкспонентов.

ТАБЛИЦА 2

Влияние бензола на константы скорости реакций феноксильных радикалов с гидроперекисью полипропилена при 25°

Феноксильный радикал	$[C_6H_6] \cdot \%$	$k_0, l/\text{моль} \cdot \text{с}$	$E, \text{ккал}/\text{моль}$	$k, l/\text{моль}$	Ссылки
	0	$9,7 \cdot 10^{15}$	26,6	$3,1 \cdot 10^{-4}$	[46]
	$\leq 0,4$	$2,5 \cdot 10^9$	16,0	$3,5 \cdot 10^{-3}$	[52]
	8	$6,3 \cdot 10^7$	12,5	$3,8 \cdot 10^{-2}$	[52]
	100	$3,3 \cdot 10^6$	9,6	0,30	[45]*
	0	$1,7 \cdot 10^{11}$	23,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	[53]
	10	$5,2 \cdot 10^4$	9,5	$5,5 \cdot 10^{-3}$	[53]
	100	$1,6 \cdot 10^5$	10,0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	[54]

* Для реакции с *трет*-бутилгидроперекисью.

сти близких по структуре реагентов. Так, константы скорости реакций перекисных макрорадикалов с ингибиторами окисления (фенолы, ароматические амины) в твердых полимерах различаются значительно меньше, чем в жидкой фазе [46, 50, 57, 59]. Это явление едва ли можно объяснить тем, что рассматриваемые реакции протекают в диффузионном режиме. Последнее особенно очевидно для реакций в сравнительно «мягком» полипропилене при высоких температурах, где рассчитанные константы скорости встречи ингибиторов с перекисными радикалами в 10^2 — 10^3 раз превышают экспериментальные константы скорости реакций.

Чрезвычайно интересен эффект влияния молекулярной подвижности на скорость реакций с участием низкомолекулярных радикалов. Константы скорости реакций феноксильных радикалов с гидроперекисями полиолефинов [52, 53] и нитроксильного радикала с фенольными соединениями [55] и метиленхиноном [56] заметно возрастают (предэкспоненциальные множители и энергии активации снижаются) при добавлении небольших количеств химически инертных ароматических растворителей, и постепенно приближаются к «жидкофазным» значениям (табл. 2). Роль растворителей, пластифицирующих полимер, очевидно,

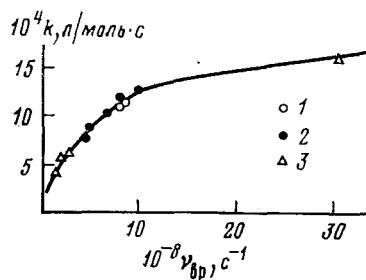


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции 4-бензоил-2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксида с 2,4-ди-*трет*-бутилфенолом при 60° в полимерных матрицах (1 — полиэтилен, 2 — полипропилен, 3 — полистирол) от частоты вращения нитроксильного радикала n_{bp} (по данным [55])

сводится к увеличению молекулярной подвижности. Действительно, рост констант скорости коррелирует с увеличением частоты вращения парамагнитного зонда [52, 55, 56], характеризующей интенсивность сегментальных движений в полимере (рис. 1). Поскольку рассматриваемые реакции протекают заведомо в кинетическом режиме, следует говорить о влиянии молекулярной подвижности непосредственно на химический акт. Можно думать, что снижение констант скорости других реакций, приведенных в табл. 1, при переходе от жидкой фазы к твердому полимеру также связано главным образом с уменьшением молекулярной подвижности.

IV. ГИБЕЛЬ МАКРОРАДИКАЛОВ

Хотя число работ, посвященных кинетике гибели радикалов в твердых полимерах, чрезвычайно велико (обзор таких работ можно найти в [4, 6—8, 10—12]), лишь в сравнительно немногих из них достаточно четко определены экспериментальные условия — природа радикалов, их локализация и пространственное распределение (последнее особенно существенно, когда радикалы генерируются ионизирующим излучением), концентрация низкомолекулярных веществ, которые, как будет показано ниже, могут существенно влиять на кинетику гибели, и т. д. Поэтому авторы данного обзора вынуждены очень осторожно подходить к обсуждению обширного экспериментального материала, отдавая предпочтение тем работам, в которых экспериментальные условия определены достаточно однозначно.

При температурах ниже T_g скорость гибели радикалов обычно мала и чаще всего описывается ступенчатой кинетикой. Выше T_g , как правило, наблюдается обычная бимолекулярная кинетика⁴, но константы скорости гибели микrorадикалов (k_t) почти всегда ниже соответствующих констант в жидкой фазе⁵, а эффективные энергии активации велики и иногда достигают 30—40 ккал/моль, при этом обычно наблюдается КЭФ. На кинетику гибели сильное влияние оказывают факторы, изменяющие интенсивность молекулярных движений в полимере — ориентация, механические деформации, внешнее давление, пластификация и т. д. (подробнее см. ниже).

ТАБЛИЦА 3
Константы скорости гибели некоторых макрорадикалов (при 60°)

Полимер *	Радикалы	$t, ^\circ\text{C}$	$(k_t)_0, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	$E, \text{ккал/моль}$	$k_t, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	Ссылки
ПЭ**	аллильные	60÷100	$1,6 \cdot 10^{21}$	35,0***	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
ПЭ**	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	—5÷+24	$1,4 \cdot 10^{16}$	18,5	$1 \cdot 10^4$	[61]
<i>u</i> -ПП**	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	25÷102	$3,2 \cdot 10^{21}$	28,5	$6 \cdot 10^2$	[62]
<i>u</i> -ПП***	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	50÷90	$5 \cdot 10^{15}$	24,7	$4,5 \cdot 10^{-3}$	[63]
<i>a</i> -ПП	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	45÷63	$1,3 \cdot 10^{11}$	13,0	$3,6 \cdot 10^2$	[64]
ПС	алкильные	40÷100	$1 \cdot 10^{15}$	24,0	0,18	[65]
ПС	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	—25÷+14	$1,4 \cdot 10^{10}$	13,0*****	40	—
ПС	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	—8÷+10	$1 \cdot 10^{14}$	17,6	$2,5 \cdot 10^2$	[66]
ПММА	$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	—40÷100	$1,5 \cdot 10^{17}$	29,0	$1,5 \cdot 10^{-2}$	[65]
ПММА	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	5÷37	$2 \cdot 10^{13}$	19,2*****	5	—
ПММА	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	—22÷15	$2,5 \cdot 10^{12}$	17,0	18	[67]
Найлон-6	алкильные	—3÷47	$1,3 \cdot 10^9$	12,0	16	[68]
Найлон-6	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	—40÷+25	$1,6 \cdot 10^{14}$	14,6*****	$3 \cdot 10^3$	—
ПВА	алкильные	20÷61	$1 \cdot 10^{15}$	23,0	0,8	[65]
ПВА	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	—17÷37	$2 \cdot 10^{10}$	13,5*****	28	—
ПИБ	алкильные и $\text{R}\dot{\text{O}}_2$	—63÷—23	$1,9 \cdot 10^{17}$	18,0	$11(-30^\circ)$	[10]
СЭП	алкильные и $\text{R}\dot{\text{O}}_2$	—63÷—23	$3 \cdot 10^{21}$	22,0	$46(-30^\circ)$	[10]

* ПЭ — полиэтилен, *u*-ПП — изотактический полипропилен, *a* — ПП — атактический ПП, ПС — полистирол, ПММА — полиметилметакрилат, ПВА — поливинилацетат, ПИБ — полизобутилен, СЭП — сополимер этилена и пропилена.

** В аморфной фазе

*** Рассчитано по данным [60].

**** В кристаллической фазе.

***** Рассчитано по данным [65].

***** Рассчитано по данным [69].

⁴ Часто отмечаются более быстрые начальные участки, что характерно для диффузионно-контролируемых процессов [10, 37].

⁵ В жидкой фазе константы скорости рекомбинации (диспропорционирования) обычно равны 10^8 — 10^9 л/моль·с, а энергии активации близки к нулю. Исключение составляют перекисные радикалы; константы скорости их гибели существенно ниже, особенно для третичных перокси-радикалов (10^3 — 10^5 л/моль·с, энергии активации до 8—10 ккал/моль) [33, 59].

В твердых полимерах гибель макрорадикалов обычно лимитируется скоростью их встреч, и вопрос о кинетике гибели, таким образом, сводится к вопросу о механизме и кинетике процессов, приводящих к встрече. По этой причине исследование гибели макрорадикалов дает информацию не столько о природе этого элементарного акта, сколько о физических и химических процессах, в результате которых происходит перемещение свободной валентности в твердом полимере. Можно представить себе два принципиальных механизма такого перемещения — физическую диффузию макрорадикалов и химическую миграцию свободной валентности (эстафета, «химическая» диффузия), которая осуществляется в результате чередования химических реакций.

Константа скорости встреч (k_v) радикалов \dot{R}_A и \dot{R}_B связана с коэффициентами их диффузии (физической или «химической») D_A и D_B ($\text{см}^2/\text{с}$) уравнением Смолуховского:

$$k_v = 4\pi a (D_A + D_B) 6 \cdot 10^{20} \text{ (л/моль·с)}$$

где a — эффективное расстояние (см), на котором происходит химическое взаимодействие радикалов. Если $D_A = D_B = D$, то:

$$k_v \approx 1,5 \cdot 10^{22} a D \text{ (л/моль·с)}$$

При химической миграции физический смысл величины D зависит от конкретного механизма миграции (см. ниже), но в любом случае D — это эффективный параметр, характеризующий скорость перемещения свободной валентности. Величина a , как и в жидкой фазе, близка к кинетическому диаметру небольших молекул ($3\text{--}5 \text{ \AA}$)⁶. Ниже рассмотрены возможные механизмы встреч.

1. Физическая диффузия

При температурах выше T_g интенсивность молекулярных движений малого масштаба в полимерах довольно велика и принципиально не отличается от таковой для вязких жидкостей. Например, вращение стабильных нитроксильных радикалов (парамагнитный зонд), которое управляет малоамплитудными движениями элементов макромолекул, в полипропилене и полиэтилене при температурах выше 60° происходит с частотой более 10^9 с^{-1} [71—73]. По данным нейтронной спектроскопии высокого разрешения [74], атомы водорода связей C—H в аморфной фазе полиэтилена совершают хаотические перемещения относительно равновесного положения с амплитудой $2,5 \text{ \AA}$ и частотой $5 \cdot 10^{12} \exp(-4500/RT) \text{ (} \sim 5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \text{ при } 60^\circ \text{)}$, близкой к частоте вращения парамагнитного зонда. Однако практически всегда, за исключением радикальных пар, среднее расстояние между радикалами существенно превышает $3\text{--}5 \text{ \AA}$ и, следовательно, движения такой амплитуды не могут сами по себе обеспечить встречу радикалов.

Значительно большей амплитудой (до 30 \AA) характеризуется движение сегментов макромолекул, но коэффициенты диффузии, соответствующие этому виду молекулярной подвижности, обычно довольно низки даже при температурах выше T_g . Так, вблизи T_g в полистироле $D \approx 10^{-21} \text{ см}^2/\text{с}$ [65]. В сравнительно «мягком» полиэтилене при 60° (на $60\text{--}80^\circ$ выше T_g) $D \approx 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ [60], что соответствует константе скорости встреч (при $a = 5 \text{ \AA}$) $k_v \approx 10^{-3} \text{ л/моль·с}$; экспериментальное же значение k_v для гибели перекисных радикалов в этих же условиях на 7 порядков выше [61]. Тем более не имеет смысла говорить о диффузионном механизме встреч макрорадикалов в кристаллической фазе или в аморфной фазе при температурах T_g , поскольку при этом интенсивность сегментальных движений ничтожно мала. Необходимо отметить, что в ряде практических важных случаев (например, при окислении по-

⁶ По данным [70], величина a в полимерах достигает 75 \AA . Столь большие, очевидно, не имеющие физического смысла значения a получаются, по-видимому, в результате не совсем корректного применения диффузионной модели Уэйта [37] к анализу экспериментальных данных по кинетике гибели макрорадикалов.

лиолефинов [75]) среднее расстояние между радикалами составляет сотни ангстрем и их встреча даже в принципе не может быть обеспечена только физической диффузией.

Практически однозначным критерием диффузионного механизма встреч является независимость скорости гибели макрорадикалов от их природы. Такой случай, по-видимому, реализуется выше T_g в изобутилене и сополимере этилена с пропиленом, где константы скорости гибели алкильных и перекисных радикалов близки, а вычисленные из кинетики гибели частоты диффузионных скачков по порядку величины совпадают с частотами сегментальных движений, определенных независимыми методами [10]. Обычно же константы скорости гибели макрорадикалов сильно зависят от их природы (см. табл. 3), причем такое явление нельзя объяснить изменением вероятности реакции при встрече, поскольку быстрее всего погибают именно перекисные радикалы, для которых константы скорости гибели в жидкой фазе существенно ниже, чем для других активных радикалов [33]. Диффузионный механизм встреч можно предполагать для радикалов с низкой реакционной способностью (например, аллильных радикалов в полиэтилене [60]), для которых химическая миграция маловероятна.

Анализ экспериментальных данных говорит о том, что диффузионный механизм гибели макрорадикалов в твердых полимерах скорее исключение, чем правило, в большинстве случаев ни амплитуда, ни интенсивность молекулярных движений не могут обеспечить встречу радикалов. С точки зрения диффузионного механизма миграции свободной валентности совершенно необъяснимы эффекты ускорения гибели макрорадикалов в присутствии небольших концентраций химически активных низкомолекулярных веществ (H_2 , O_2 , Cl_2 , гидроперекись, кумиля, мономеры и т. д.). Без сомнения, главным механизмом, обеспечивающим встречу макрорадикалов в твердых полимерах при не очень высоких температурах, является «химическая» диффузия.

2. Эстафетное перемещение свободной валентности с участием только макрорадикалов

Такой вариант «химической» диффузии наиболее широко обсуждается в литературе. Перемещение свободной валентности может осуществляться в результате последовательности реакций идентичного переноса, например, для алкильных радикалов в полиэтилене:



или повторения цикла реакций, например, для гибели перекисных радикалов:



Подобный механизм миграции мы будем называть тривиальной эстафетой; он был предложен в работах [76, 77] и развит в [7, 65, 78]. Эффективный коэффициент диффузии, характеризующий тривиальную эстафету, определяется выражением

$$D_3 = \frac{\lambda_s^2 k_p [RH]}{6}$$

где λ_s — среднее расстояние, на которое перемещается свободная валентность за один «шаг» (порядка длины химической связи), k_p — константа скорости лимитирующей реакции эстафеты (например, (3) или (4)), $[RH]$ — концентрация мономерных звеньев; произведение $k_p [RH]$ имеет смысл частоты скачков. Выражение для константы скорости встреч имеет вид:

$$k_B = \frac{8\pi a \lambda_s^2 k_p [RH]}{6} 6 \cdot 10^{20} \simeq 2,5 \cdot 10^{21} a \lambda_s^2 k_p [RH] \text{ (л/моль} \cdot \text{с)} \quad (6)$$

Основной аргумент в пользу тривиальной эстафеты — резкое повышение величины k_t в ряду радикалов аллильный < алкильный < перекисный [8], качественно соответствующее изменению k_p в этом ряду [33].

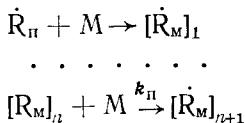
Наиболее серьезные экспериментальные подтверждения такого механизма миграции свободной валентности имеются для перекисных радикалов. Гибель перекисных макрорадикалов сопровождается цепным процессом поглощения O_2 и образованием гидроперекиси [7, 79, 80]. Фактически сам процесс цепного окисления полимеров представляет собой эстафетное перемещение свободной валентности.

Кислород в ряде случаев ускоряет гибель алкильных макрорадикалов даже тогда, когда концентрация перекисных радикалов слишком мала, чтобы ее можно было наблюдать методом ЭПР [81—83]. Это возможно, если скорость реакции (5) сравнительно невелика, а реакция продолжения цепи (4), напротив, очень эффективна. Анализ такой ситуации показывает [81, 82], что кинетика гибели алкильных радикалов должна подчиняться бимолекулярному закону, а эффективная константа скорости должна быть пропорциональной концентрации кислорода; это согласуется с экспериментом [81].

Сопоставление экспериментальных значений k_t и k_b , рассчитанных с помощью уравнения (6), может быть проведено только в редких случаях, так как необходимые для расчета k_b точные значения константы скорости k_p в твердых полимерах чаще всего неизвестны.

Достаточно надежные данные для k_t и k_p имеются для перекисных радикалов в аморфном атактическом полипропилене [64] и в аморфной фазе изотактического полипропилена [62, 80, 84]. По данным [62, 85], при 60° $k_t = 6 \cdot 10^2$ л/моль·с и $k_p = 1,5 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с. Полагая $\lambda_s = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $a = 5 \cdot 10^{-8}$ см и $[RH] = 22$ моль/л, находим по формуле (6) $k_b = 3,7 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с, т. е. на 4 порядка ниже экспериментального значения k_t . Подобный результат получается и для атактического полипропилена. Для того, чтобы добиться совпадения значений k_b и k_t , необходимо предположить, что в этих условиях «шаг» эстафеты $\lambda_s \approx 400$ Å, что, конечно, нереально в рамках тривиальной эстафеты.

Своеобразный вариант эстафетного механизма перемещения свободной валентности реализуется в условиях привитой полимеризации. При напуске мономера M на полимер, содержащий стабилизированные макрорадикалы \dot{R}_n , развивается цепной процесс полимеризации:

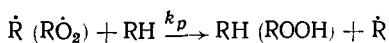


Этот процесс сопровождается заметным ускорением гибели макрорадикалов.

Один акт продолжения цепи приводит к перемещению свободной валентности на расстояние λ_n , равное двум длинам химической связи ($\sim 2-3$ Å); частота скачков очевидно составляет $k_n[M]$. Тогда эффективный коэффициент диффузии перемещения свободной валентности $D_n = \lambda_n^2 k_n [M]/6$, а бимолекулярная константа скорости встречи радикалов составляет:

$$k_b = 2,5 \cdot 10^{21} a \lambda_n^2 k_n [M]$$

Такой механизм перемещения свободной валентности по существу подобен миграции с участием только макрорадикалов. Различие состоит в том, что медленная реакция эстафеты



заменяется значительно более быстрой реакцией продолжения цепи полимеризации. Отношение констант скорости встреч, обусловленных цепной полимеризацией и тривиальной эстафетой, равное $k_n[M]/k_p[RH]$,

может быть достаточно большим даже при $[M] \ll [RH]$, поскольку отношение k_p/k_d для виниловых мономеров достигает 10^3 — 10^5 [33].

Результаты исследования кинетики гибели макрорадикалов при пост-полимеризации тетрафторэтилена на γ -облученном тефлоне [87] хорошо согласуются с приведенным выше анализом.

3. Эстафетно-диффузионный механизм миграции свободной валентности

Как было показано в предыдущем разделе, простейший вариант «химической» диффузии — тривиальная эстафета — обычно оказывается неудовлетворительным. Во-первых, тривиальная эстафета не объясняет довольно большого «шага» эстафеты, достигающего иногда сотен ангстрем, и высоких абсолютных скоростей перемещения свободной валентности, наблюдающихся во многих случаях. Во-вторых, при таком варианте «химической» диффузии по существу игнорируются чисто физические стадии перемещения свободной валентности, что, как правило, не позволяет количественно объяснить хорошо прослеживаемую связь кинетики гибели радикалов с молекулярной подвижностью. Идея о влиянии подвижности на собственно химический акт реакции передачи валентности не всегда помогает. Расчет констант скорости встреч по формуле (6) даже с использованием «жидкофазных» констант скорости передачи валентности k_p (что является, по-видимому, верхним пределом этой величины в твердых полимерах [88]) приводит к значениям k_b , которые оказываются в ряде случаев на несколько порядков ниже экспериментальных значений k_t .

Рассмотрим эстафетно-диффузионную модель миграции свободной валентности, в которой химическая эстафета сочетается с диффузионным перемещением сегментов (рис. 2). В качестве примера рассмотрим реакцию (3). В результате теплового движения сегментов и радикальный центр $-\text{CH}_2-$ (черный кружок), и реакционная группа $-\text{CH}_2-$ (светлый кружок) способны перемещаться в объеме сферы радиуса λ_c — порядка размера сегмента. В результате одного акта реакции может произойти перенос свободной валентности на расстояние до $2\lambda_c$. В зависимости от соотношения частот сегментальных движений (v_c) и актов эстафетного переноса ($k_p[RH]$) возможны следующие крайние ситуации. Если $\lambda_c \ll k_p[RH]$ (молекулярная подвижность сильно заморожена), то сегментальные движения не будут вносить заметного

вклада в процесс миграции, и этот случай не будет отличаться от рассмотренной в предыдущем разделе тривиальной эстафеты. Если сегментальная подвижность велика ($v_c \gg k_p[RH]$), то за время $1/k_p[RH]$ между двумя элементарными актами переноса свободной валентности реакционные центры успевают «обежать» всю сферу радиусом λ_c , и за один «шаг» эстафеты свободная валентность будет перемещаться не на λ_c , а на значительно большее расстояние $\lambda_s < \lambda_c \leq 2\lambda_c$. Таким образом, химическая эстафета совершается с шагом, близким к характеристической амплитуде сегментальных движений. Аналитическое выражение для константы скорости встреч будет аналогично (6), только величину λ_c нужно заменить на λ_s . Если частоты сегментальных движений и эстафеты сравнимы, то величина k_b будет иметь промежуточное значение.

Необходимо подчеркнуть, что в рассматриваемом механизме перемещения свободной валентности решающим фактором остается хими-

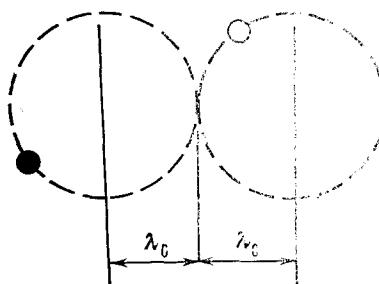


Рис. 2. К эстафетно-диффузионной модели гибели макрорадикалов в твердых полимерах

ческая эстафета, сегментальная подвижность лишь обеспечивает значительно больший шаг эстафеты. Эстафетно-диффузионный механизм согласуется с представлениями о наличии в этом процессе диффузионно-контролируемых стадий — таковыми здесь являются движения сегментов. В очень «жестких» полимерах, где практически отсутствует даже ограниченная сегментальная подвижность, шаг эстафеты $\lambda \approx 1,5$ —3 Å и миграция валентности обеспечивается только химической реакцией (тривиальная эстафета). В «мягких» полимерах амплитуда сегментальных движений велика (λ_c до 60 Å), что в принципе может обеспечить довольно высокие скорости миграции.

Поскольку эффективный коэффициент диффузии свободной валентности пропорционален λ^2 , даже сравнительно небольшое увеличение параметра λ приводит к значительному увеличению скорости перемещения свободной валентности по сравнению с тривиальной эстафетой — в пределе в $(2 \lambda_c/\lambda_s)^2$ раз. Это, однако, может оказаться еще недостаточным для объяснения очень быстрых процессов гибели макрорадикалов. Например, для рассмотренного в предыдущем разделе случае гибели перекисных радикалов в полипропилене при 60° ($k_p = 1,5 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с, $[RH] = 22$ моль/л, $a = 5 \cdot 10^{-8}$ см) даже при $\lambda_s = 2\lambda_c = 60$ Å величина k_b составит лишь 15 л/моль·с, что в 40 раз ниже экспериментального значения $k_b = 6 \cdot 10^2$ л/моль·с.

4. Миграция свободной валентности с участием низкомолекулярных радикалов (кинетический анализ)

Величина k_b может резко возрасти, если в процессах миграции принимают участие низкомолекулярные радикалы, обладающие значительно большей подвижностью, чем макрорадикалы, и способные по этой причине проходить в твердом полимере сравнительно большие расстояния. Аналитические выражения для D_s и k_b зависят от механизма образования легких радикалов. Рассмотрим три варианта: передачу цепи на низкомолекулярную примесь, диссоциацию макрорадикалов и образование легких радикалов при распаде инициатора.

Случай передачи свободной валентности на низкомолекулярную примесь rH в результате реакции:



рассмотрен в работе [89]. Если \dot{r} исчезает в основном в реакции обратной передачи свободной валентности:



то его время жизни между элементарными актами реакций (7) и (8) равно $\tau = 1/k_2 [RH]$. За время τ радикал \dot{r} (его коэффициент диффузии равен D_s) делает скачок на расстояние:

$$\lambda = \sqrt{6D_s\tau} = \sqrt{6D_s/k_2 [RH]}$$

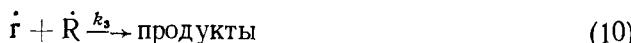
а частота таких скачков, очевидно, равна $v = k_1 [rH]$. Для эффективного коэффициента диффузии свободной валентности можно записать:

$$D_s = \lambda^2 v / 6 = k_1 D_0 [rH] / k_2 [RH]$$

Соответствующее выражение для константы скорости встречи имеет вид:

$$k_b = \frac{4\pi a^2 D_0 k_1 [rH]}{k_2 [RH]} 6 \cdot 10^{20} \approx 1,5 \cdot 10^{22} \frac{a D_0 k_1 [rH]}{k_2 [RH]} \quad (9)$$

К выводу уравнения (9) можно подойти иначе. Поскольку обычно $[r] \ll [R]$, реакцию



можно считать практически единственной, в которой происходит умень-

ТАБЛИЦА 4

Кинетика гибели макрорадикалов в результате миграции свободной валентности с участием легких радикалов

Номер реакции образования радикала r	Скорость гибели макрорадикалов		k_B при $k_3[\dot{R}] \ll k_2[RH]$
	при $k_3[\dot{R}] \gg k_2[RH]$	при $k_3[\dot{R}] \ll k_2[RH]$	
(7)	$2k_1[rH][\dot{R}]$	$\frac{2k_1k_3[rH][\dot{R}]^2}{k_2[RH]}$	$1,5 \cdot 10^{20} \frac{aD_0k_1[rH]}{k_2[RH]}$ (9)
(13)	$2k_4[\dot{R}]$	$\frac{2k_3k_4[\dot{R}]^2}{k_2[RH]}$	$1,5 \cdot 10^{20} \frac{aD_0k_4}{k_2[RH]}$ (9a)
(14)	w_0	$-w_0$	—

шение общего числа радикалов. Кинетическая схема, включающая реакции (7), (8) и (10), описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} d[\dot{r}]/dt &= k_1[\dot{R}][rH] - k_2[\dot{r}][RH] - k_3[\dot{r}][\dot{R}] \\ d[\dot{R}]/dt &= -k_1[\dot{R}][rH] + k_2[\dot{r}][RH] - k_3[\dot{r}][\dot{R}] \end{aligned}$$

Когда концентрация \dot{R} велика и $k_3[\dot{R}] \gg k_2[RH]$, для скорости гибели макрорадикалов получаем:

$$-d[\dot{R}]/dt \simeq 2k_1[rH][\dot{R}]$$

Обычно же $k_3[R] \ll k_2[RH]$; это означает, что встрече свободных валентностей предшествует несколько циклов реакций (7) и (8) или, иными словами, расстояние, которое проходит r за время его жизни, существенно меньше общего пути перемещения свободной валентности до гибели. Тогда

$$-d[\dot{R}]/dt \simeq \frac{2k_1k_3[rH]}{k_2[RH]} [\dot{R}]^2$$

т. е. гибель макрорадикалов будет описываться уравнением второго порядка по радикалу с эффективной константой:

$$k_{\text{эфф}} = 2k_1k_3[rH]/k_2[RH] \quad (11)$$

Будем считать, что процесс (10) контролируется диффузией с D_0 , в этом случае получаем:

$$k_3 = 4\pi a D_0 \cdot 6 \cdot 10^{20} \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11), получаем выражение (9). Если низкомолекулярные радикалы образуются при диссоциации макрорадикалов или при распаде инициатора Y , реакция (7) должна быть заменена соответственно на (13) и (14):



Выражения для скорости гибели макрорадикалов и константы скорости встреч свободных валентностей, полученные в приближении, аналогичном использованному в предыдущем случае, приведены в табл. 4.

Проведенный анализ показывает, что наиболее часто наблюдаемый экспериментально бимолекулярный закон гибели макрорадикалов в рамках механизма с участием легких радикалов может реализоваться, если источником легких радикалов являются реакции (7) или (13), а $k_3[\dot{R}] \ll k_2[RH]$. Если же низкомолекулярные радикалы образуются при распаде инициатора, то бимолекулярный закон гибели макрорадикалов не должен наблюдаться ни при каких значениях $[\dot{R}]$.

Сопоставим бимолекулярные константы скорости встреч при миграции свободной валентности с участием легких радикалов (k_{B1}) и в результате тривиальной эстафеты (k_{B2}), предположив, что расстояние a , на котором происходит химическое взаимодействие радикалов, в обоих

случаях одинаково. Когда г образуется по реакции (7), отношение $k_{\text{B}_1}/k_{\text{B}_2}$ получаем, разделив (9) на (6):

$$k_{\text{B}_1}/k_{\text{B}_2} = 6D_0k_1[\text{гH}]/\lambda_3^2k_2k_p[\text{RH}]^2$$

Принимая $\lambda_3 = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $k_2 = k_p = 10^{-1}$ л/моль·с, $[\text{RH}] = 10$ моль/л и $D_0 = 10^{-10}$ см²/с, находим: $k_{\text{B}_1}/k_{\text{B}_2} \approx 7 \cdot 10^5 k_1[\text{гH}]$. Соотношение $k_{\text{B}_1}/k_{\text{B}_2} \gg 1$ будет выполняться при условиях, что $k_1[\text{гH}] \gg 1,5 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹, которое легко реализуется даже при сравнительно низких значениях $[\text{гH}]$. Если г образуется при диссоциации макрорадикалов, отношение $k_{\text{B}_1}/k_{\text{B}_2}$ получаем, разделив (9а) на (6):

$$k_{\text{B}_1}/k_{\text{B}_2} = 6D_0k_4/\lambda_3^2k_2k_p[\text{RH}]^2$$

Используя такие же значения λ_3 , k_2 , $k_p[\text{RH}]$ и D_0 , как в предыдущем случае, находим, что $k_{\text{B}_1}/k_{\text{B}_2} \gg 1$, если $k_4 \gg 1,5 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹, что часто также легко достижимо.

Таким образом, участие легких радикалов может обеспечить значительно более эффективное перемещение свободной валентности, чем тривиальная эстафета и эстафетно-диффузионный механизм миграции. При этом могут быть достигнуты довольно высокие абсолютные значения k_{B} . Например, оценка, проведенная в работе [89] для гибели перекисных радикалов в окисляющем при 130° полипропилене в предположении, что свободная валентность передается на низкомолекулярные продукты термоокислительной деструкции, приводит к величине $k_{\text{B}} \approx 10^6 - 10^8$ л/моль·с, что довольно близко к экспериментально наблюдаемым значениям k_1 [62, 90]. Механизм миграции с участием легких радикалов хорошо согласуется также с представлением о наличии в процессе миграции диффузионно-контролируемых стадий; такой стадией здесь является диффузия легких радикалов.

Из табл. 4 видно, что два механизма образования низкомолекулярных радикалов (реакции (7) и (13)) нельзя различить только на основании данных по кинетике гибели макрорадикалов. Низкомолекулярными передатчиками цепи гH в реакции (7) могут быть как специально введенные добавки и случайные примеси, так и продукты деструкции полимера (в частности, большой выход низкомолекулярных продуктов наблюдается при термоокислительной деструкции). Последний случай обсуждается в работе [89].

Рассмотрим теперь более универсальный механизм образования легких радикалов — диссоциацию макрорадикалов. Радикалы в значительно большей степени, чем соответствующие молекулы, склонны к диссоциации, причем наиболее распространенный механизм диссоциации — разрыв β -связи (так называемый β -распад). С диссоциацией конкурируют процессы рекомбинации и диспропорционирования радикалов. Поскольку время $\tau_{\text{ж}}$ жизни активных радикалов в жидкой и газовой фазах обычно мало и редко превышает 1 с, в этих условиях удается обнаружить только сравнительно быстрые процессы диссоциации⁷. Ситуация изменяется в твердых полимерах, где величина $\tau_{\text{ж}}$ существенно выше и иногда достигает многих часов. Можно поэтому ожидать, что процессы диссоциации макрорадикалов играют значительно большую роль, чем аналогичные реакции низкомолекулярных радикалов в жидкой и газовой фазах⁸.

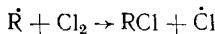
⁷ При бимолекулярном механизме гибели радикалов $\tau_{\text{ж}} = 1/\sqrt{\omega_0 k_1}$; обычное значение k_1 для активных радикалов в жидкой фазе составляет 10^9 л/моль·с [33], а величина скорости инициирования ω_0 в кинетических экспериментах редко бывает ниже 10^{-9} моль/л·с. Отсюда $\tau_{\text{ж}} \leq 1$ с. Вероятность диссоциации радикала составит 10% при условии $k_4 = 0,1/\tau_{\text{ж}} \geq 0,1$ с⁻¹; таким образом, в жидкой фазе процессы диссоциации с $k_4 < 0,1$ с⁻¹ практически не могут быть обнаружены.

⁸ Это же относится к низкомолекулярным пространственно-затрудненным радикалам, которые из-за стерических препятствий не могут рекомбинировать или диспропорционировать друг с другом даже в жидкой фазе. Круг таких радикалов в последние годы сильно расширился [91—95]. Многие из них погибают с малой скоростью в результате β -распада с последующей рекомбинацией радикала-фрагмента с исходным радикалом.

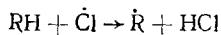
5. Миграция свободной валентности с участием низкомолекулярных радикалов (экспериментальные данные)

Рассмотрим теперь экспериментальные факты, свидетельствующие об участии легких радикалов в процессах перемещения свободной валентности в твердых полимерах.

1. При напуске хлора на γ -облученный полиэтилен, содержащий стабилизированные алкильные радикалы, происходит цепное хлорирование полимера, которое сопровождается уменьшением концентрации микрорадикалов со скоростью на несколько порядков большей, чем в отсутствие Cl_2 [96]. Высокая скорость гибели алкильных радикалов обеспечивается участием в процессе миграции атомов Cl , образующихся в реакции:



и способных проходить сравнительно большие расстояния до рекомбинации с \dot{R} или до акта реакции обратной передачи цепи:



Хлор здесь выполняет роль своеобразного катализатора гибели макрорадикалов.

2. Катализ миграции свободной валентности водородом наблюдается в γ -облученном полиэтилене [97–100]. О скорости миграции можно судить по кинетике не только гибели алкильных радикалов ($\dot{R}_{алк}$), но и превращения $\dot{R}_{алк}$ в аллильные радикалы ($\dot{R}_{алл}$) (последний процесс, по-видимому, лимитируется скоростью встречи свободной валентности с двойной связью). Оба процесса существенно ускоряются водородом (в ~ 15 раз при $p_{H_2} = 400$ мм рт. ст. и 24° для перехода $\dot{R}_{алк} \rightarrow \dot{R}_{алл}$) и в меньшей степени дейтерием, причем величина эффекта пропорциональна давлению H_2 или D_2 .

В отсутствие водорода перемещение свободной валентности в полимере, по-видимому, происходит в результате реакции:

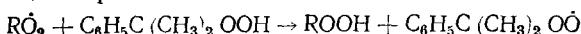


В атмосфере водорода миграция может осуществляться в результате повторения цикла реакций:



Наличие в такой системе изотопного обмена дейтерия [97] подтверждает приведенный механизм. Реакция (16) может быть более эффективной с точки зрения миграции свободной валентности в полимере по сравнению с реакцией (15), несмотря на то, что $k_7 \ll k_6$. Это связано с исключительно высокой подвижностью атомов H ⁹.

3. Скорость цепного окисления полиолефинов снижается в присутствии низкомолекулярной гидроперекиси $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$ [102]. Причина такого эффекта, очевидно, состоит в увеличении эффективной константы обрыва в результате участия в этом процессе легких радикалов, возникающих в реакции:



Прямое подтверждение этого механизма получено в работе [75], где увеличение скорости гибели перекисных радикалов в полипропилене в присутствии низкомолекулярной гидроперекиси (в ~ 7 раз при $[C_6H_5C(CH_3)_2OOH] = 0,12$ моль/л и 25°) наблюдалось непосредственно методом ЭПР. Однако эффект сравнительно невелик; это означает, что

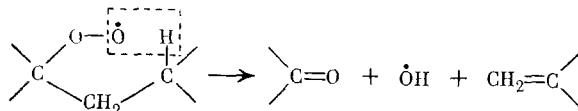
⁹ Атомы водорода в ряде твердых полимеров диффундируют на расстояния до $\sim 10^{-6}$ см, не вступая в реакции с макромолекулами [101].

в твердом полипропилене и без добавок низкомолекулярной гидроперекиси реализуется весьма эффективный механизм миграции, возможно, с участием низкомолекулярных радикалов (см. ниже).

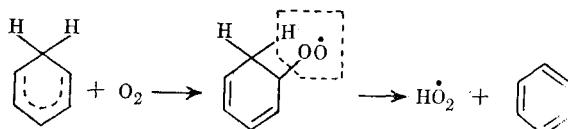
4. В полиметилметакрилате, полистироле, поливинилацетате при температурах ниже T_g , т. е. в условиях крайне ограниченной подвижности полимерных молекул, гибель макрорадикалов происходит с измеримой скоростью (см. табл. 3) и сопровождается выделением значительных количеств низкомолекулярных продуктов [67, 103]. Авторы работ [67, 103] приходят к выводу, что высокие скорости гибели радикалов обеспечиваются участием в процессах миграции свободной валентности низкомолекулярных радикалов, возникающих при диссоциации макрорадикалов. Новое подтверждение такого механизма миграции в полистироле получено недавно в работе [104]. Гибель перекисных макрорадикалов в присутствии акцептора алкильных радикалов — стабильного нитроксила R_2NO — сопровождается образованием эфира R_2NOg , не «пришитого» к полимеру. Это, очевидно, означает, что в процессах, приводящих к гибели макрорадикалов, каким-то образом возникают низкомолекулярные алкильные радикалы.

5. Существенную роль легкие радикалы, по-видимому, играют даже в процессах гибели перекисных макрорадикалов в полипропилене и полиэтилене. Термоокисление полиолефинов сопровождается выделением летучих продуктов [7] и образованием наряду с полимерными низкомолекулярных гидроперекисей [105]. Эти данные свидетельствуют об интенсивном распаде макрорадикалов, продуктом распада могут быть и низкомолекулярные радикалы. Последние непосредственно зарегистрированы методом ЭПР при термическом разложении гидроперекиси твердого полипропилена [106]. Ранее считалось, что диссоциации подвергаются главным образом алкохильные и концевые алкильные радикалы. Однако недавние исследования показали, что одним из основных процессов, ответственных за деструкцию полиэтилена [107] и полипропилена [108, 109], является распад перекисных макрорадикалов¹⁰.

Конкретный механизм распада RO_2 предлагается в работах [112, 113]:



Однако образующиеся при этом радикалы OH очень активны и по этой причине едва ли способны проходить в полимере большие расстояния. Другой механизм распада RO₂ может быть связан с выбросом значительно менее активного радикала HO₂. Такого рода процессы известны в жидкой фазе при температурах, близких к комнатной, для перекисных радикалов окиссоединений [114, 115] и некоторых ненасыщенных углеводородов [116], например, при окислении 1,4-циклогексадиена:



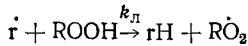
Этот механизм привлекается для объяснения резкого увеличения скорости гибели макрорадикалов циклогексадиенильного типа в поликарбонате в присутствии O₂ [117]. Не исключено, что распад RO₂ с выбросом HO₂ имеет место также в полиолефинах и других полимерах.

¹⁰ Данные, свидетельствующие о диссоциации перекисных радикалов в политетрафторэтилене, приведены в [22, 110, 111].

Бимолекулярная константа скорости гибели перекисных радикалов в предварительно окисленном полипропилене снижается при увеличении концентрации полимерной гидроперекиси по закону [75, 80]:

$$k_t = \frac{a}{b + c[\text{ROOH}]} \quad (17)$$

где a , b , c — постоянные. Такая зависимость k_t от $[\text{ROOH}]$ наиболее естественным образом объясняется в рамках механизма миграции с участием низкомолекулярных радикалов. Полимерная гидроперекись в этом случае играет роль ловушки для легких радикалов. В результате реакции



последние заменяются на полимерные перокси-радикалы, что снижает эффективную скорость миграции. Выражение для константы скорости встречи свободных валентностей будет отличаться от приведенных в табл. 4 тем, что в знаменателе появляется слагаемое $k_n [\text{ROOH}]$. Например, если легкие радикалы возникают при диссоциации макрорадикала RO_2 , получается выражение

$$k_b = 1,5 \cdot 10^{22} \frac{a D_0 k_t}{k_2 [\text{RH}] + k_n [\text{ROOH}]}$$

структурой которого не отличается от (17). Из двух возможных механизмов образования легких радикалов, принимающих участие в процессе миграции свободной валентности, — передача цепи на низкомолекулярную примесь и диссоциация макрорадикала — в данном случае второй механизм более вероятен [75].

6. Влияние молекулярной подвижности на кинетику гибели макрорадикалов

Имеется большое число фактов, указывающих на связь кинетики гибели макрорадикалов в твердых полимерах с молекулярной подвижностью — снижение скорости гибели при переходе от аморфной фазы к кристаллической [8, 15, 63, 118—119], уменьшение величины k_t в ориентированных образцах по сравнению с неориентированными [65, 120] и увеличение при этом эффективной энергии активации гибели [68], увеличение стабильности макрорадикалов при сшивании полимера [121, 122], совпадение во многих случаях энергии активации гибели макрорадикалов с энергией активации сегментальных движений в полимере, измеренной методом ЯМР (см. ссылки в [7]) ¹¹, повышение скорости гибели макрорадикалов в трехмерных полимерах при увеличении длины олигомерного блока [123] и т. д.

В последнее время при исследовании влияния молекулярной подвижности на кинетику гибели макрорадикалов используют два методических приема, позволяющих контролировать варьировать подвижность в широких пределах, — изменение внешнего давления и пластификация полимера химически инертными растворителями.

В аморфных полимерах — полистироле [24], поливинилацетате [124], полиметилметакрилате [125], полiamидах [126], поликарбонате [127], при температурах выше T_g величина k_t уменьшается с ростом давления (в некоторых случаях в 10^2 — 10^3 раз при $p \sim 10^4$ атм). При температурах ниже T_g влияние p на k_t сравнительно мало. Характер зависимости k_t от p таков (рис. 3), что наиболее сильный эффект наблюдается при сравнительно небольших значениях p ; при каждой температуре ($> T_g$) существует некое критическое значение $p_{\text{крит.}}$, выше которого

¹¹ К этому совпадению, впрочем, нужно относиться с большой осторожностью, поскольку иногда радикалы локализованы в кристаллической фазе полимера, а данные по подвижности относятся к аморфной фазе.

величина k_t уже слабо зависит от p . При $p < p_{\text{крит}}$ зависимость k_t от p описывается соотношением [129]

$$k_t = A_0 \exp [-(E + pV^*)/RT] \quad (18)$$

где V^* — объем активации, причем величина E иногда изменяется при изменении давления [25, 129].

Хотя конкретная причина влияния p на k_t в каждом случае точно неизвестна, общим, по-видимому, является то, что давление влияет на кинетику гибели макрорадикалов через молекулярную подвижность. При увеличении давления увеличивается плотность полимера, вследствие чего снижается интенсивность молекулярных движений, что проявляется, в частности, в повышении T_g (например, в полиметилметакрилате

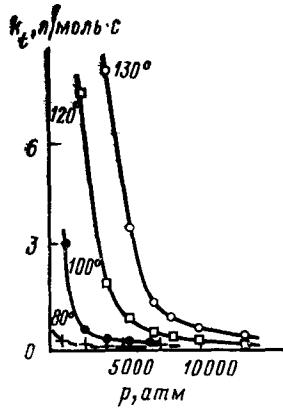


Рис. 3

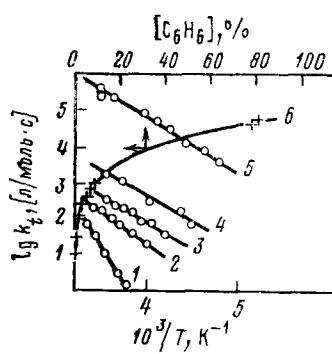


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость k_t для концевых макрорадикалов в ПММА от давления при различных температурах [125]

Рис. 4. Температурная зависимость k_t для перекисных радикалов в ПС при различном содержании C_6H_6 : 1 — 0, 2 — 2, 3 — 5, 4 — 12, 5 — 90%; 6 — зависимость k_t от содержания C_6H_6 при 270 К [66]

$dT_g/dp = 2 \cdot 10^{-2}$ град/атм [129]), уменьшении свободного объема, снижение частот вращения парамагнитного зонда [133] и т. д. Из формулы (18) видно, что увеличение p действует на k_t так же, как снижение температуры. Можно думать, что при $p = p_{\text{крит}}$ достигается температура стеклования.

Изменение внешнего давления является весьма перспективным инструментом исследования механизма процессов гибели макрорадикалов (и, по-видимому, других радикальных реакций в твердых полимерах), особенно при одновременном изучении молекулярной подвижности. Например, автор работы [129] на основании данных [25] приходит к выводу о существовании двух механизмов гибели концевых радикалов в полиметилметакрилате. В области низких p и высоких температур (высокая подвижность) процесс гибели характеризуется $E = 29$ ккал/моль и $V^* = 70$ (\AA^3) и, по-видимому, гибель происходит в результате физической диффузии; в области высоких p и низких температур (низкая подвижность) $E = 17$ ккал/моль, $V^* = 7,5$ (\AA^3) и перемещение свободной валентности осуществляется скорее всего с участием легких радикалов, образующихся при диссоциации макрорадикалов. Изучение влияния давления на кинетику гибели радикалов может также дать информацию о локализации радикалов в аморфно-кристаллических полимерах. Поскольку давление изменяет молекулярную подвижность практически только в аморфной фазе, то слабая зависимость k_t от p при температурах выше T_g свидетельствует о локализации радикалов в кристаллитах [129].

Существенное влияние на кинетику гибели макрорадикалов оказывает пластификация полимеров. Так, гибель перекисных радикалов в по-

ТАБЛИЦА 5

Влияние добавок ароматических растворителей на кинетику гибели перекисных макрорадикалов в твердых полиолефинах

Низкомолекулярная добавка	$(k_t)_0$, л/моль·с	E , ккал/моль	k_t^* , л/моль·с	Ссылки
Полипропилен				
~2,5 моль/л C_6H_6	$3,2 \cdot 10^{21}$	28,5	4	[62]
0,8 моль/л <i>o</i> -дихлорбензола	$5,6 \cdot 10^{13}$	14,5	$1,2 \cdot 10^3$	[62]
Полистирол				
0,6 моль/л C_6H_6	10^{14}	17,6	12,5	[66]
	$3,2 \cdot 10^7$	6,3	$8 \cdot 10^2$	[66]

* Приведены значения k_t при 25°.

ТАБЛИЦА 6

Характеристики процессов перемещения валентности в твердом полимере

Механизм миграции	Факторы, определяющие механизм миграции					Параметр, определяющий скорость миграции	На что влияет молекулярная подвижность
	сегментальная подвижность (D , λ_s)	k_p	наличие низкомолекулярных передатчиков цепи (k_1 [rH])	активность макрорадикала и диссоциации (k_d)			
Физическая диффузия	велика	мала	нет	мала	D_2	D	
Тривиальная эстафета	мала	велика	нет	мала	$k_p \lambda_s^2$	λ_p	
Эстафетно-диффузионный механизм	велика	велика	нет	мала	$k_p \lambda_c^2$	k_p, λ_c	
С участием легких радикалов:							
а) передача цепи на низкомолекулярную примесь	сравнительно невелика	мала	есть	мала	$k_1 [rH] D_0$	k_1, D_0	
б) диссоциация макрорадикалов	сравнительно невелика	мала	нет	велика	$k_d D_0$	D_0	

листироле [66] (рис. 4) и полипропилене [62, 132] значительно ускоряется сравнительно небольшими добавками ароматических растворителей, гибель макрорадикалов в целлюлозе ускоряется при добавлении воды [133]. Ускоряющий эффект можно объяснить лишь увеличением молекулярной подвижности. Изменение k_t в твердом полипропилене в присутствии *o*-дихлорбензола коррелирует с частотой вращения парамагнитного зонда [132]. Как видно из табл. 5, увеличение k_t сопровождается снижением энергии активации и предэкспоненциального множителя, при достаточно больших концентрациях добавки эти величины приближаются к жидкофазным значениям.

Итоги обсуждения кинетики гибели макрорадикалов представлены в табл. 6. Реализация одного из рассмотренных выше механизмов перемещения свободной валентности в конкретной системе зависит от соотношения двух факторов: интенсивности молекулярных движений в полимере и реакционной способности макрорадикалов. Если макрорадикалы мало активны, а интенсивность сегментальных движений очень велика, перемещение свободной валентности будет осуществляться в основном в результате физической диффузии. Такая ситуация, по-видимому, имеет место в эластомерах при температурах выше T_g и в сильно пластифицированных полимерах. В остальных случаях физическая диффузия приводит к очень медленной миграции и, как правило, не может конкурировать с «химической» диффузией. Когда реакция передачи свободной валентности достаточно эффективна (большие k_p), можно ожи-

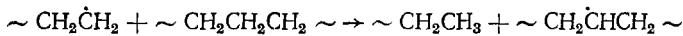
дать, что миграция будет осуществляться по эстафетно-диффузионному механизму или, в частном случае, когда подвижность сильно заморожена, по механизму тривиальной эстафеты. Если, наконец, макрорадикалы склонны к диссоциации или в системе присутствуют низкомолекулярные передатчики цепи, преобладающим механизмом миграции будут процессы с участием легких радикалов. Такой механизм миграции в принципе обеспечивает наиболее высокие абсолютные скорости гибели макрорадикалов.

Из сказанного ясно, что реально механизм перемещения свободной валентности определяется не только природой полимера и температурой, но и типом макрорадикала, локализацией радикалов в аморфной или в кристаллической фазах полимера, наличием низкомолекулярных примесей (пластификаторов или передатчиков) цепи и т. д.

Последний столбец табл. 6 показывает, через какие параметры молекулярная подвижность влияет на кинетику гибели макрорадикалов в зависимости от механизма миграции. Однако в каждом конкретном случае однозначно указать «канал» влияния, как правило, не удается, поскольку надежно установить механизм миграции, как мы уже видели, довольно трудно.

V. РЕАКЦИИ МАКРОРАДИКАЛОВ С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ $\dot{R}_1 + R_2 H \rightarrow \dot{R}_2 + R_1 H$

Поскольку оба реагента находятся в одной «клетке», реакции такого типа всегда протекают в кинетической области. При низких температурах (как правило, ниже T_g), когда гибель радикалов еще не заметна, реакции макрорадикалов с макромолекулами можно изучать непосредственно, следя за концентрацией \dot{R}_1 и \dot{R}_2 методом ЭПР. Так были исследованы реакции концевых радикалов в полиэтилене [134].



реакции перекисных радикалов (продолжение цепи при окислении)



в полиэтилене, полипропилене [135], в комплексах полиэтиленмочевина [136], полистироле [67, 88], полиметилметакрилате [10, 67], поликарбоамиде, полиакрилнитриле [67]. Переход $\text{RO}_2 \rightarrow \dot{\text{R}}$ при низких температурах, как правило, описывается ступенчатой кинетикой.

Величина k_p для RO_2 может быть получена также из кинетики цепного окисления. Скорость окисления w_{O_2} в предположении достаточно длинных цепей равна:

$$w_{\text{O}_2} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} [\text{RH}] \sqrt{w_0} \quad (20)$$

Если скорость инициирования w_0 известна, то с помощью уравнения (20) можно найти параметр $k_p/\sqrt{k_t}$. Для определения величины k_p необходимы независимые измерения константы скорости обрыва k_t . Соответствующие данные приведены в табл. 7.

Наиболее подробная информация получена для полипропилена. Величины $k_p/\sqrt{k_t}$, измеренные в работах при различных температурах и с использованием различных инициаторов, довольно близки. Расхождения в значениях k_p уже весьма существенны, что связано со значительными расхождениями в величине k_t в разных работах.

В принципе значения k_p могут быть рассчитаны из величины k_t для гибели макрорадикалов при условии, что миграция свободной валентности обусловлена «химической» диффузией. Но даже если механизм миграции надежно установлен (это удается сделать, как уже говорилось выше, в сравнительно редких случаях), расчет k_p будет сопряжен

ТАБЛИЦА 7

Значения $k_p / \sqrt{k_t}$ (л^{1/2}/моль^{1/2}·с^{1/2}) и константы скорости k_p (л/моль·с) для реакции $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \dot{\text{R}} + \text{ROOH}$ в твердых полимерах (при 80°)

Полимер*	Условия окисления (инициатор, $t, ^\circ\text{C}$)	$(k_p / \sqrt{k_t})$	$E, \text{ ккал/моль}$	$(k_p / \sqrt{k_t})$	Ссылки	$(k_p)_0$	$E, \text{ ккал/моль}$	k_p	Ссылки
ПЭ	дикумилперекись, 110÷130	$5,6 \cdot 10^8$	21,2	$4 \cdot 10^{-5}$	[138]	$6,5 \cdot 10^{16}$	30,5	$7,7 \cdot 10^{-3}$	**
ПЭ	в соединениях включения с мочевиной, 70÷108	—	—	—	—	—	24,6	—	[136]
α -ПП	ди-трет-бутилпероксиоксалат 45÷63	$3,1 \cdot 10^2$	8,5	$1,8 \cdot 10^{-3}$	[64]	$1,1 \cdot 10^8$	15,0	$5,5 \cdot 10^{-2}$	[64]
α -ПП	перекись бензоила, 76÷105	4,8	6,2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	[139]	$1,6 \cdot 10^7$	12,1	0,54	[139]
α -ПП	автоокисление, 110÷140	$1,7 \cdot 10^2$	9,0	$4,5 \cdot 10^{-4}$	[140]	$3,4 \cdot 10^5$	9,0	0,89	[140]
α -ПП	автоокисление, 120÷140***	$6,2 \cdot 10^4$	12,8	$7,5 \cdot 10^{-4}$	[141]	—	—	—	—
α -ПП	фотоокисление, 20÷140***	$1,4 \cdot 10^2$	8,5	$4 \cdot 10^{-4}$	[142]	—	—	—	—
α -ПП	гидроперекись ПП, азо-бис-изобутиронитрил, 44÷92****	17	6,6	$8,1 \cdot 10^{-4}$	[84]	$9,6 \cdot 10^{11}$	21,0	0,1	[82]
ПБ-1	перекись бензоила, 76÷119	$9,1 \cdot 10^5$	18,0	$6,5 \cdot 10^{-4}$	[139]	$1,3 \cdot 10^{11}$	18,0	0,89	[139]
Л-4-МП-1	перекись бензоила, 85÷95	10^7	20	$4 \cdot 10^{-4}$	[139]	—	—	—	—
ПЭО	радиационное окисление, 25	—	—	$3,3 \cdot 10^{-4}(25')$	[137]	—	—	—	—
ПС(max)	—63÷+20					$3,7 \cdot 10^7$	10,3	$0,7(20^\circ)$	[88]
ПС(min)****	—					$1,4 \cdot 10^{12}$	21,0	$3 \cdot 10^{-4}(20^\circ)$	[88]
ПММА(max)*****	0÷—20					$8 \cdot 10^6$	12,0	$8 \cdot 10^{-3}(20^\circ)$	[101]
ПММА(min)*****						$1,4 \cdot 10^{14}$	25,8	$8 \cdot 10^{-6}(20^\circ)$	[10]

* ИБ-1 — полибутен-1, П-4-МП-1 — поли-4-метилпентен-1, ПЭО — полиэтиленоксид, остальные сокращения названий полимеров см. табл. 3.

** Использована величина $k_t = 1,4 \cdot 10^{16} \exp(-18500/RT)$ л/моль·с из работы [61].

*** Пересчитано на аморфную фазу в предположении, что степень кристалличности равна 0,6.

**** Использована величина $k_t = 3,2 \cdot 10^{21} \exp(-28500/RT)$ л/моль·с из работы [62].***** Из «ступенчатой» кинетики перехода $\text{RO}_2 \rightarrow \dot{\text{R}}$ в инертной атмосфере.

с большими ошибками, поскольку необходимые для этого параметры (например, величина элементарного скачка λ_c для эстафетно-диффузионного механизма перемещения свободной валентности — см. формулу (6)), как правило, оцениваются весьма приближенно.

Таким образом, информация о константах скорости реакций макрорадикалов с макромолекулами пока довольно ограничена и относится практически только к реакциям перекисных радикалов.

Рассмотрим влияние молекулярной подвижности на кинетику реакции (19). Поскольку оба реагента всегда находятся в непосредственном контакте, здесь можно говорить о влиянии подвижности только на их взаимодействие в клетке.

В кристаллических областях изотактического полипропилена радикалы $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ погибают в $\sim 10^4$ раз медленнее, чем в аморфных, а переход $\text{R}\dot{\text{O}}_2 \rightarrow \dot{\text{R}}$ практически не происходит [63], хотя константа скорости реакции (19) в аморфной фазе весьма велика [84]. Так, при 80°K $k_p = 1.5 \cdot 10^{-1} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, что соответствует среднему времени превращения $1/k_p$ $[\text{RH}] \approx 0.3 \text{ с}$. По-видимому, единственной причиной, ответственной за огромную разницу в реакционной способности $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ в кристаллической и аморфной фазах, является различие в интенсивности молекулярных движений.

Как показано в работах [143, 144], скорость окисления полипропилена снижается, а относительное снижение прочности после окисления при одинаковом количестве поглощенного кислорода меньше при ориентации. Последнее, по-видимому, означает, что константа скорости продолжения цепи k_p для напряженных полимерных цепей с ограниченной подвижностью существенно ниже, чем для ненапряженных.

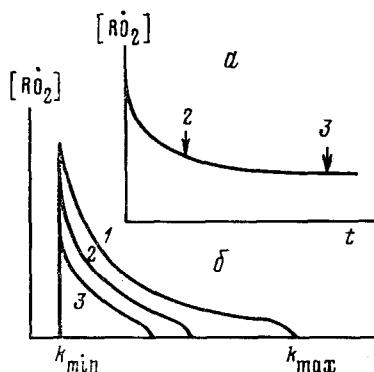
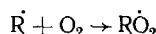


Рис. 5. Кинетика превращения $\text{R}\dot{\text{O}}_2 \rightarrow \dot{\text{R}}$ в ПС
(a); (b) — изменение кривой распределения $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ по константам скорости в ходе кинетического опыта (по данным [10])

Еще более наглядны результаты исследования реакции (19) в аморфном полистироле в инертной атмосфере ниже T_g [88]. При $210-293 \text{ K}$ процесс описывается ступенчатой кинетикой с гиперболическим начальным распределением перекисных радикалов по константам скорости. Таким образом, перекисные радикалы одинаковой химической природы сильно различаются по реакционной способности. Анализ ступенчатой кинетики позволяет найти границы распределения значения $(k_p)_{\max}$ и $(k_p)_{\min}$ и соответствующие энергии активации (см. табл. 7). Интересно, что величина $(k_p)_{\max}$ довольно близка к константе скорости реакции низкомолекулярного аналога полистирола — кумола с его перекисным радикалом в жидкой фазе [33].

Физический смысл ступенчатой кинетики в рассматриваемом случае состоит в том, что при данной температуре быстрее «выгорают» более активные радикалы с k_p , близкой к $(k_p)_{\max}$; в результате кривая распределения сдвигается в сторону радикалов с $(k_p)_{\min}$ (рис. 5) и общая скорость процесса резко замедляется. Аналогичное явление наблюдается и в полиметилметакрилате [10]. Очевидно, что любые воздействия на полимер, способствующие восстановлению первоначального распределения, будут приводить и к «восстановлению» начальной скорости реакции. В работе [88] это достигалось кратковременным диспергировани-

ем образца, в котором «выгорели» активные радикалы, при 77 К¹². В результате диспергирования происходят относительные перемещения макрорадикалов и макромолекул, изменяется локальное окружение радикала и молекулярная подвижность в окрестности радикала; другими словами, происходит перемешивание функции распределения по k_p , при этом вновь восстанавливаются благоприятные с точки зрения реакции (19) взаимные ориентации радикала и соседних макромолекул. Когда реакция (19) проводится в атмосфере O_2 , происходит «химическое» перемешивание функции распределения [10, 88] в результате генерации новых перекисных радикалов в реакции:



Возможно и «тепловое» перемешивание функции распределения [145].

Молекулярная подвижность влияет на скорость реакции (19) также в более «мягких» полимерных матрицах, когда ступенчатая кинетика уже не наблюдается. Так, величина k_p при окислении твердого полипропилена при 25° существенно возрастает в присутствии химически инертного *o*-дихлорбензола, причем рост k_p коррелирует с увеличением частоты вращения парамагнитного зонда, характеризующей молекулярную подвижность [132].

VI. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

Как было показано в предыдущих главах, одна из особенностей радикальных реакций в твердых полимерах состоит в том, что их скорость даже в кинетическом режиме часто связана с кинетикой молекулярных движений. Это проявляется как в реакциях макрорадикалов и макромолекул, так и в процессах с участием низкомолекулярных веществ. Если ограничиться рассмотрением процессов, которые не лимитируются встречей реагентов, в принципе можно представить себе две физические модели, связывающие кинетику химических реакций в полимерах с молекулярной подвижностью.

В первой, которую можно назвать *моделью запаздывающей перегибридизации* [146], предполагается, что время структурной релаксации в полимерах велико по сравнению с продолжительностью химического акта. Например, при отрыве атома H от sp^3 -атома углерода в полимерной цепи должно происходить изменение гибридизации до sp^2 , которое сопровождается изменением валентных углов (от 109 до 120°) и длин связей; последнее требует структурной релаксации. В жидкой и газовой фазах оба акта — отрыв атома H и перегибридизация — происходят синхронно, в полимерной матрице они могут быть разделены во времени. Медленность структурной релаксации в полимерах приводит к тому, что за время акта реакции не успевает реализоваться энергетически наиболее выгодный активированный комплекс. В результате процесс идет по более высокому по сравнению с жидкой (газовой) фазой профилю поверхности потенциальной энергии, что приводит, в свою очередь, к увеличению энергии активации и снижению констант скорости реакций. С ростом подвижности структурная релаксация облегчается и соответственно уменьшается запаздывание перегибридизации; в результате энергия активации реакции снижается, а константа скорости возрастает, приближаясь к жидкофазным значениям.

Прямых доказательств реальности модели запаздывающей перегибридизации нет, она остается гипотетической. Хотя в рамках этой модели удается объяснить ряд кинетических особенностей радикальных реакций в твердых полимерах, некоторые из ее следствий не выполняются. В частности, модель предсказывает существенное снижение констант скорости реакций радикального замещения только для процессов с участием атомов главной цепи макромолекулы. В то же время наблюдается,

¹² При 77 К реакция (19) не идет даже в условиях диспергирования из-за наличия значительного активационного барьера.

как было показано выше, снижение по сравнению с жидкой фазой констант скорости реакций, протекающих с участием боковых групп макромолекул, а также низкомолекулярных веществ.

Рассмотрим теперь вторую модель. Для того, чтобы произошла химическая реакция, необходима строго определенная ориентация реагирующих частиц и их элементов (например, орбитали неспаренного электрона и химической связи). Так, для реакции отрыва атома Н свободным радикалом необходимо, чтобы разрываемая связь располагалась на одной оси с осью неспаренного электрона на расстоянии 1,5—2,0 Å. Иными словами, требуется, чтобы состояние, предшествующее реакции (предстартовое состояние), находилось на координате реакции. Для достижения такого состояния необходима переориентация реагирующих частиц, которая происходит в результате трансляционной и вращательной диффузии. Такая модель (назовем ее *моделью структурно-ориентационного соответствия*) может в принципе объяснить и сильную зависимость скорости реакций от молекулярной динамики полимера и его макроструктуры.

В рамках этой модели находят естественное объяснение многие особенности кинетики радикальных реакций в твердых полимерах: чувствительность кинетики к структуре и морфологии полимеров, снижение констант скорости и повышение энергий активации по сравнению с жидкой фазой, связь кинетики с молекулярной подвижностью. Твердые полимеры являются структурно-неоднородными системами с широким распределением по частотам и амплитудам молекулярных движений. Такой частотно-амплитудный «полихроматизм» приводит к кинетическому «полихроматизму» — широкому распределению реагентов по константам скорости и энергиям активации.

При повышении температуры происходит постепенное размораживание молекулярных движений; чем выше температура, тем более крупномасштабные движения размораживаются. Это приводит к тому, что эффективная энергия активации (или распределение по энергиям активации) зависит от температуры. Кинетическим следствием такого изменения являются КЭФ и аномально высокие, не имеющие физического смысла энергии активации и предэкспоненциальные множители. Это же относится к процессам вращательной [131] и поступательной [147] диффузии низкомолекулярных веществ, также управляемых молекулярной динамикой полимера. Характерно, что если аррениусовские параметры химической реакции [65] или вращательной диффузии парамагнитного зонда [131] в твердых полимерах получены в условиях постоянства интенсивности молекулярных движений полимера, то энергии активации и предэкспоненциальные множители приближаются к «нормальным» жидкофазным значениям.

Однако при рассмотрении конкретных вариантов модели структурно-ориентационного соответствия мы сталкиваемся со значительными трудностями.

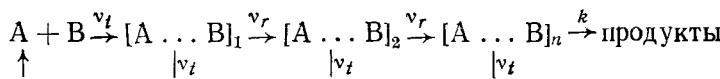
1) В модели сфер с «черным пятном» [56, 148—151] принимается, что реагирующие частицы обладают сильно выраженной анизотропией реакционной способности. Другими словами, реакционный центр занимает лишь малую часть («черное пятно») на поверхности частиц. Для того, чтобы контакт частиц в клетке сопровождался реакцией, необходима их взаимная ориентация с совмещением «черных пятен». Анализ данных работ [148, 150], в которых проведено наиболее строгое рассмотрение указанной модели, показывает, что зависимость эффективной константы скорости бимолекулярной реакции от частот вращения реагентов может наблюдаться в том случае, когда реакция лимитируется встречей реагентов, т. е. идет в диффузионном режиме. Однако, как уже говорилось, такая зависимость экспериментально наблюдается и для реакций, явно идущих в кинетическом режиме.

Появления подобной зависимости следует ожидать также тогда, когда за время существования пары может в принципе не успеть реализо-

ваться нужная ориентация (контакт «черных пятен»)¹³. Такая ситуация, в свою очередь, возможна, если частота вращения реагирующих частиц в паре существенно ниже частоты их трансляционных перемещений (последняя определяет частоту распада пары) или если мала доля нужных ориентаций (это эквивалентно низкому значению предэкспоненциального множителя). Сопоставление частот вращения стабильных нитроксильных радикалов с частотами их трансляционных скачков в твердых полимерах [152] показывает, что первый случай, по-видимому, не реализуется. Второй случай, по данным [56], возможно реализуется для реакции присоединения нитроксильного радикала к метиленхинону в матрицах твердых полиолефинов: предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости этой реакции в жидкой фазе составляет лишь $\sim 10^2$ л/моль·с; однако следует признать, что реакции со столь низким предэкспонентом все же встречаются довольно редко.

Таким образом, рассмотренные варианты модели с «черным пятном», как правило, не могут объяснить экспериментально наблюдаемую связь констант скорости бимолекулярных реакций в твердых полимерах с молекулярной подвижностью.

2) *Модель ступенчатой ориентации* можно представить следующей схемой:



Образующаяся пара $[A \dots B]_1$ может либо диссоциировать в результате трансляционного скачка одного из реагентов с частотой v_t , либо превратиться в другую пару $[A \dots B]_2$ с другой ориентацией реагентов и т. д. Вращательное движение партнеров пары с частотой v_r «перебирает» ориентационные состояния пары до тех пор, пока последняя не оказывается в «стартовом» состоянии $[A \dots B]_n$ с ориентацией реагентов, благоприятной для реакции. Эффективная константа скорости бимолекулярной реакции равна:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{kv_t}{k + v_t} \left(\frac{v_r}{v_r + v_t} \right)^n$$

где n — среднее число ориентационных состояний, предшествующих «стартовому» $[A \dots B]_n$. Зависимость $k_{\text{эфф}}$ от интенсивности молекулярных движений заключена главным образом в множителе $(v_r/v_r + v_t)^n$.

3) *Модель «жесткой клетки»* [151, 153] предполагает, что ориентация партнеров в клетке, благоприятная для реакции, статистически представлена с малой вероятностью, так как она соответствует преодолению потенциального барьера. Фактически здесь принимается, что частицы в клетке находятся в термодинамически выгодных ориентациях, а реакция осуществляется из других, термодинамически невыгодных состояний. Предполагается, что при размораживании молекулярных движений увеличивается статистический вес выгодных ориентаций. Эта модель по существу близка к предыдущей, отличие состоит в том, что она имеет не кинетическую, а статистическую, термодинамическую трактовку.

Модели «жесткой клетки» и «ступенчатой ориентации», как и рассмотренная выше модель «черного пятна», могут работать лишь при условии, что лимитирующей стадией процесса является достижение выгодной взаимной ориентации реагирующих частиц в клетке за счет их вращательной диффузии. Как уже говорилось, это, по-видимому, мало вероятно.

Положение могло бы спасти то обстоятельство, что вращение частиц в полимерной матрице, вообще говоря, анизотропно, т. е. частоты вращения относительно разных молекулярных осей различны. Можно было

¹³ В противном случае пара реагирующих частиц успевает пройти все возможные ориентационные состояния и скорость химической реакции уже не будет зависеть от частот вращения.

бы предположить, что для достижения благоприятной ориентации реагентов в клетке имеет значение не вращение вообще (которое в твердых полимерах, как указывалось, происходит с большей частотой, чем трансляция), а вращение вокруг некоторой оси, которое требует преодоления сравнительно большого потенциального барьера и поэтому происходит медленно. Другими словами, необходимо принять, что энергии активации вращения вокруг разных осей различны, т. е. анизотропия вращения зависит от температуры.

Экспериментальная проверка [154] не подтвердила последнего предположения. Оказалось, что вращение нитроксильных радикалов в полимерных матрицах действительно анизотропно (впрочем, частоты вращения вокруг разных осей даже для радикалов несферической формы отличаются не более чем на порядок), но анизотропия не зависит от температуры и, следовательно, энергии активации вращения вокруг разных осей совпадают. Таким образом, даже учет анизотропии вращения в модели структурно-ориентационного соответствия не снимает трудностей этой модели.

4) Наконец, необходимо отметить модель свободного объема [155]. Она предполагает, что реакция осуществляется лишь в некоторых локальных микрообластях полимера, в которых происходит флуктуация свободного объема и размеживаются по этой причине локальные молекулярные движения. Эта модель является отчасти феноменологической, она не рассматривает детально кинетическую картину элементарного акта реакции, но связывает эффективные константы скорости с такими физическими параметрами полимера, как сжимаемость, коэффициент термического расширения и т. д. Создается впечатление, что модель свободного объема может объяснить зависимость скорости реакции от подвижности лишь в условиях малой интенсивности молекулярных движений при температурах ниже T_g , в то время как наибольшую сложность вызывает объяснение такой зависимости именно в «мягких» полимерных матрицах при температурах существенно выше T_g .

Таким образом, вопрос о физических причинах связи химической кинетики с молекулярной динамикой в твердых полимерах для реакций, идущих в кинетическом режиме, по существу остается открытым.

* * *

Проблемы, которые рассмотрены в обзоре — связь кинетики радикальных реакций с молекулярной динамикой полимера, кинетика и механизм перемещения свободной валентности, физические модели радикальных реакций — представляются принципиальными, узловыми, от решения которых в значительной степени зависит дальнейшее развитие рассматриваемой области химической кинетики — кинетика радикальных реакций в твердых полимерах.

Оценивая общее состояние этой области, нужно признать, что, несмотря на весьма обширный экспериментальный материал, большинство вопросов в настоящее время можно обсуждать в основном на феноменологическом уровне. Важнейшими задачами являются детальное изучение молекулярной динамики в полимерах и ее связи с химической кинетикой, выяснение истинного механизма радикальных процессов, повышение точности и надежности кинетической информации. Все это потребует значительных усилий, в частности, разработки новых методов исследования, новых экспериментальных подходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969.
2. Лебедев Я. С. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 934.
3. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н. Там же, 1967, т. 36, с. 720.
4. Бутягин П. Ю., Дубинская А. М., Радциг В. А. Там же, 1969, т. 38, с. 593.
5. Эмануэль Н. М. Лекции четвертой полимерной школы. Таллин: Изд. ГКНТ СМ. ССР, 1970.

6. Доул М. В сб.: Кристаллические полиолефины. М.: Химия, 1970, т. 2.
7. Пудов В. С., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 130.
8. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупилков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.
9. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. В. Кинетическая теория прочности. М.: Наука, 1974.
10. Радиг В. А. Высокомол. соед., 1976, т. 18А, с. 1899.
11. Карпухин О. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1119.
12. Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, с. 1020; 1965, т. 6, с. 48.
13. Ермолаев В. К., Молин Ю. Н., Бубен Н. Я. Там же, 1962, т. 3, с. 58; т. 3, с. 314.
14. Заскульников В. М., Толкачев В. А. Там же, 1979, т. 20, с. 263.
15. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. Там же, 1960, т. 1, с. 496.
16. Бурштейн А. И., Пешевицкий Б. И., Шам С. П. Докл. АН СССР, 1963, т. 153, с. 852.
17. Лихтенштейн Г. И. Кинетика и катализ, 1963, т. 3, с. 252.
18. Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1977.
19. Lawrie N. G., North A. M. Europ. Polym. J., 1973, v. 9, p. 345.
20. Быстрицкая Е. В., Карпович Т. С., Карпухин О. Н. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 673.
21. Kleem D., Kleem E., Schüller K., Höthold H. J. Pract. Chem., 1977, v. 319, p. 345.
22. Chapiro A. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1975, v. 50, p. 181.
23. Schamberg E., Hoigne J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1970, v. 8, p. 693.
24. Szocs F., Placek J. Ibid., 1975, v. 13, p. 1789.
25. Szocs F., Placek J. Europ. Polym. J., 1972, v. 8, p. 525.
26. Matisova-Rychla L., Rychla J., Lazar M. Ibid., 1972, v. 8, p. 655.
27. Griffith W. F., Sutcliffe L. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 2837.
28. Campbell D. J. Polym. Sci., Macromolec. Rev., 1972, v. 4, p. 91.
29. Barrie J. A., Vieth A. S., Michaels A. S. J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 859.
30. Склярова А. Г., Бронзоли Ф., Вассерман А. М. Высокомол. соед., 1972, т. 14Б, с. 72.
31. Niki E., Kamiyama Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 1221.
32. Вассерман Г. П., Лебедев Я. С. Изв. АН СССР, сер. хим., с. 310.
33. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических реакций в жидкой фазе. М.: Наука, 1970.
34. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973, с. 35.
35. Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 245.
36. Лебедев Я. С. Там же, 1965, т. 6, с. 522.
37. Whate T. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 103; Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 463.
38. Гольданский В. И. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 2121.
39. Дубинская А. М. Высокомол. соед., 1975, т. 17А, с. 815.
40. Якименко О. Е., Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я., Лебедев Я. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 354.
41. Hori Y., Shitada S., Kashiwabara H. Polymer, 1977, v. 18, № 2, p. 151.
42. Михайлов А. И., Кузина С. И., Луковников А. Ф., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 383.
43. Кирюшин С. Г., Громов В. А. Высокомол. соед., 1972, т. 14А, с. 1715.
44. Кузина С. И., Михайлов А. И., Гольданский В. И. В сб: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Минск: Институт физико-органической химии АН БССР, 1975, с. 268.
45. Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б., Заиков Г. Е. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 612.
46. Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомол. соед., 1980, т. 22А, с. 2506.
47. Gromov B. A., Miller V. B., Neuman M. B., Shlapnikov Ju. A. Int. J. Appl. Radiation and Isotopes, 1962, v. 13, № 2, p. 281.
48. Дубинская А. М., Юсубов Н. Н. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 1459.
49. Пудов В. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1980.
50. Беляков В. А., Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2685.
51. Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Высокомол. соед., 1976, т. 18Б, с. 605.
52. Griva A. P., Denissow E. T. J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 1051.
53. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, с. 642.
54. Склярова А. Г., Луковников А. Ф. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, с. 1093.
55. Грива А. П., Денисова А. Н., Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 309.
56. Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. Высокомол. соед., 1979, т. 21А, с. 849.
57. Карпухин О. Н., Похолок Т. В., Шляпинтох В. Я. Там же, 1971, т. 13Аа, с. 22.
58. Pokholok T. V., Karpukhin O. N., Shlapintokh V. Ja. J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1975, c. 13, p. 525.
59. Bennet J. E., Brown D. M., Mile B. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, p. 386.
60. Wenn W. Y., Johnson D. R., Dole M. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1798.
61. Davis L. A., Pampillo C. A., Chiang T. S. J. Polym. Sci., Phys. Ed., 1973, v. 11, p. 841.
62. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 1164.

63. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Ярков С. П., Миллер В. Б. Высокомол. соед., 1982, т. 24А, (в печати).
64. Niki E., Decker C., Mayo F. R. J. Polym. Sci., 1973, v. 11, p. 2817.
65. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Фомичев Ф. Н., Сеч Ф., Смейтак П. Физ. тверд. тела, 1963, т. 5, с. 675.
66. Воскерчан Г. П., Лебедев Я. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1348.
67. Бутягин П. Ю., Колбанев И. В., Дубинский А. М., Кислюк М. У. Высокомол. соед., 1968, т. 10А, с. 2265.
68. Szocs F., Becht J., Fischer H. Европ. Polym. J., 1971, v. 7, № 2, p. 173.
69. Давыдов С. Я., Марголин А. Л., Парицкий Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 1475.
70. Бутягин П. Ю. Высокомол. соед., 1974, т. 16А, с. 63.
71. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Там же, 1976, т. 18А, с. 1160.
72. Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. Там же, 1977, т. 19А, с. 219.
73. Вассерман А. М., Буяченко А. Л., Коварский А. Л., Нейман М. Б. Там же, 1968, т. 10А, с. 1930.
74. Peterlin-Neumaier T., Springer T. J. Polym. J., Phys. Ed., 1976, v. 14, p. 1351.
75. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Высокомол. соед., 1978, т. 20А, с. 265.
76. Dole M., Keeling C. D., Rose D. G. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 76, p. 4304.
77. Корицкий А. Т., Молин Ю. Н., Шамшев В. Н., Бубен Н. Я., Воеводский В. В. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1182.
78. Geymer D. O., Wagner C. D. Nature, 1965, v. 208, p. 88.
79. Loy B. R. J. Phys. Chem., 1961, v. 58, p. 58.
80. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомол. соед., 1978, т. 20Б, с. 146.
81. Нейман М. Б., Федосеева Т. С., Чубарова Г. В., Буяченко А. Л., Лебедев Я. С. Там же, 1963, т. 5, с. 1339.
82. Лебедев Я. С. В сб. Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 228.
83. Seguchi T., Tamura N. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 40.
84. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомол. соед., 1976, т. 18А, с. 1160.
85. Seguchi T., Tamura N. J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 1671.
86. Курilenко А. И., Данилов Е. П., Карпов В. Л. Высокомол. соед., 1967, т. 9А, с. 2362.
87. Мельников В. П., Михайлов А. И., Маркевич А. М., Волохнович И. Е. Там же, 1976, т. 18А, с. 1721.
88. Радиц В. А., Райнов М. М. Там же, 1976, т. 18А, с. 2022.
89. Пудов В. С. Там же, 1972, т. 14Б, с. 714.
90. Chien J. C. W., Boss C. R. J. Polym. Sci., 1967, A1, v. 5, p. 3091.
91. Mendenhall G. D., Griller D., Lindsay D., Tidwell T. T., Ingold K. U. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2441.
92. Kaba R. A., Ingold K. U. Ibid., 1974, v. 96, p. 2602.
93. Kaba R. A., Ingold K. U. Ibid., 1976, v. 98, p. 7375.
94. Griller D., Ingold K. U. Ibid., 1974, v. 96, p. 6203.
95. Scaiano J. C. Ibid., 1976, v. 98, p. 4727.
96. Левицкий М. Б., Рогинский В. А., Джагацян Р. В., Пшежецкий С. Я. Высокомол. соед., 1973, т. 15Б, с. 48.
97. Dole M., Cracco F. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 193.
98. Ormerod M. G. Polymer, 1963, v. 4, p. 451.
99. Waterman D. C., Dole M. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 1913.
100. Patel V. M., Dole M. J. Polym. Sci., Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 907.
101. Дубинская А. М. Высокомол. соед., 1972, т. 14Б, с. 783.
102. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 887.
103. Бутягин П. Ю. Там же, 1965, т. 165, с. 103.
104. Иванов В. Б., Бутягин Г. П., Шляпнтох В. Я. Там же, 1976, т. 231, с. 645.
105. Кирюшин С. Г., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А Высокомол соед., 1977, т. 19Б, с. 490.
106. Татаренко Л. А., Пудов В. С. Ж. физ. химии, 1967, т. 41, с. 2951.
107. Иванченко П. А., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 218.
108. Van Sickle. Macromolec., 1972, v. 10, p. 474.
109. Дегтярева Т. Г., Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В. Высокомол. соед., 1978, т. 20А, с. 1873.
110. Tagawa T., Amemija H., Shinohara I. J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 2843.
111. Hagiwara M., Tagawa T., Amemija H. Ibid., 1976, v. 14, p. 2167.
112. Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 615.
113. Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Там же, 1979, т. 241, с. 416.
114. Bothe E., Schuchman M. N., Schulte-Frohlinde D., Sontag C. Photochem. Photobiolog., 1978, v. 28, p. 639.
115. Coott J. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 1000.
116. Howard J. A. In: Advances in Free-Radical Chemistry, v. 14, Ed. Willians G. H. London: Logos Press, 1972, p. 49.
117. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомол. соед., 1979, т. 21Б, с. 832.
118. Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я. В сб.: Химические свойства и модификация полимеров. М.: Наука, 1964, с. 70, 222.

119. *Shimada S., Maeda M., Hori Y., Kashiwabara H.* *Polymer*, 1977, v. 18, p. 19.
120. *Бутягин П. Ю.* Докл. АН СССР, 1961, т. 140, с. 145.
121. *Федосеева Т. С., Кузьминский А. С.* Химия высоких энергий, 1967, т. 1, с. 248.
122. *Szocz F., Lazar M.* *Europ. Polym. J., Suppl.*, 1969, p. 337.
123. *Смирнов Б. Р., Королев Г. В., Берлин Ал. Ал., Творогов Н. Н.* Теор. эксперим. химия, 1967, т. 3, с. 88.
124. *Szocz F., Rostasova O. J.* *Appl. Polym. Sci.*, 1974, v. 18, p. 2529.
125. *Szocz F., Placek J., Kotralik B.* *Ibid.*, 1977, v. 21, p. 859.
126. *Szocz F., Tino J., Placek J.* *Europ. Polym. J.*, 1973, v. 9, № 3, p. 251.
127. *Szocz F., Placek J.* *Macromol. Sci., Phys.*, 1977, v. B13, № 2, p. 151.
128. *Davis L. A.* *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1974, v. 12, p. 75.
129. *Szocz F., Rostasova O.* *Europ. Polym. J.*, 1975, v. 11, p. 559.
130. *Kimmel R. M., Uhlman D. R.* *J. Appl. Phys.*, 1970, v. 41, p. 2917.
131. *Вассерман А. М., Даадли А. А., Коварский А. Л., Кожухарь А. Д., Иргак В.* Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 130.
132. *Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б.* Высокомол. соед., 1977, т. 19Б, с. 447.
133. *Плотников О. В., Михайлов А. И., Раивес Э. Л.* Там же, 1977, т. 19А, с. 2528.
134. *Радигс В. А., Бутягин П. Ю.* Там же, 1967, т. 9А, с. 2549.
135. *Milinchuk V. K., Klinshpont E. R., Vasilenko V. V.* *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 1976, v. 14, p. 1419.
136. *Hori Y., Shimada S., Kashiwabara H.* *Polymer*, 1979, v. 20, p. 406.
137. *Decker C. J.* *Polym. Sci., Chem., Ed.* 1977, v. 15, p. 781, 799.
138. *Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т.* Высокомол. соед., 1969, т. 11А, с. 1812.
139. *Chien J. C. W., Wang D. S. T.* *Macromolec.*, 1975, v. 8, p. 920.
140. *Chien J. C. W., Boss C. R. J.* *Polym. Sci., A1*, 1967, v 5, p. 3091.
141. *Пудов В. С.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1963.
142. *Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М.* Высокомол. соед., 1974, т. 16А, с. 1624.
143. *Рапонорт Н. Я., Берулава С. И., Коварский А. Л., Мусаелян И. Н., Ершов Ю. А., Миллер В. Б.* Там же, 1975, т. 17А, с. 2521.
144. *Рапонорт Н. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б.* Там же, 1976, т. 18А, с. 2045.
145. *Анисимов В. М., Карпухин О. Н.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 1914.
146. *Пудов В. С., Ясина Л. Л., Бучаченко А. Л.* Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1110.
147. *Fujita H.* In: *Diffusion in Polymer*. London — New York: Acad. Press, 1968, p. 75.
148. *Solc K., Stockmayer W. H.* *Int. J. Chem. Kinetics*, 1973, v. 5, p. 733.
149. *Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н., Карпович Г. С.* Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 607.
150. *Burstein A. I., Yakobson B. I.* *Chem. Phys.*, 1978, v. 28, p. 415.
151. *Денисов Е. Т., Грива А. П.* Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 2417.
152. *Вассерман А. М., Барашкова И. И., Ясина Л. Л., Пудов В. С.* Высокомол. соед., 1977, т. 19А, с. 2083.
153. *Денисов Е. Т.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 51.
154. *Dadali A. A., Wasserman A. M., Buchachenko A. L., Irgak W. J.* *Europ. Polym. J.*, 1981, v. 17, p. 525.
155. *Lebedev Ja. S., Burstein A. I.* *Chem. Phys.*, 1976, v. 12, p. 259.

Институт химической физики
АН СССР, Москва