

Применение радикальных клеточных реакций для исследования микроструктуры полимеров и композитов[†]

Е.Я.Давыдов, А.П.Воротников, В.П.Пустошный, Г.Б.Парийский

Институт биохимической физики им Н.М.Эмануэля Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 137–4101

Рассмотрены потенциальные возможности радикальных клеточных реакций в качестве инструмента исследования физической структуры полимеров. Для выявления структурных особенностей клеточного окружения проанализированы кинетические закономерности реакций тройных карбенов в матрично-изолированном состоянии и в кластерах. Обсуждена возможность определения структурных характеристик наполненных полимеров на основании кинетических данных.

Библиография — 103 ссылки.

Оглавление

I. Введение	981
II. Выбор модельных реакций для исследования структурно-физических свойств полимеров	982
III. Оценка структурно-физической неоднородности полимеров по кинетике термической гибели карбенов	983
IV. Оценка структурных характеристик наполненных полимеров по кинетике клеточных реакций	987
V. Заключение	990

I. Введение

Впервые идеи о взаимосвязи химической кинетики с молекулярной организацией среды были сформулированы академиком Н.М.Эмануэлем еще в 60-х годах. В частности, им были начаты работы по изучению влияния физической структуры полимерных систем на кинетику и механизм протекающих в них химических реакций. Целью этих работ было, с одной стороны, создание теории процессов старения полимеров,¹ а с другой, разработка научно обоснованных методов их стабилизации и прогнозирования срока службы в различных условиях эксплуатации.² Многочисленные исследования, проведенные в этом направлении, показали, что кинетические закономерности реакций, протекающих в твердых полимерах, являются функцией их структурно-физических свойств. В частности, кинетика таких реакций связана с кинетикой молекулярных движений макромолекул. При этом было найдено, что простые кинетические законы, как правило, не применимы для описания химических процессов,

протекающих в твердых полимерах при температурах ниже[‡] температуры стеклования.^{3–5}

Формально-кинетические закономерности протекания химического процесса в конденсированной среде зависят от того, сколь быстро изменяются локальные свойства среды, влияющие на реакционную способность реагирующих частиц, т.е. от соотношения трех временных параметров: характерного времени химического превращения (τ_x), времени жизни ($\tau_{\text{ж}}$) активного центра, ведущего процесс, и времени корреляции (τ_c), за которое реакционноспособные частицы успевают побывать во всех возможных в данной среде состояниях, где они имеют различную реакционную способность.⁶ Если в качестве конденсированной среды выступают твердые полимеры, то в этом случае время прохождения реагирующих частиц через все возможные состояния гораздо больше времени реакции ($\tau_c \gg \tau_x$), т.е. имеет место дисперсия частиц по реакционной способности (такие частицы кинетически неэквивалентны).⁶ При этом наблюдаемая скорость процесса зависит от того, каким образом реагирующие частицы распределены в начальный момент времени по кинетическим параметрам и как это распределение меняется со временем. В связи с этим кинетика даже элементарной реакции в твердых полимерах определяется набором констант скоростей, характеризующих реакционную способность частицы в данном локальном окружении. Влияние локальных структурно-физических свойств твердых полимеров на кинетику протекающих в них реакций является причиной структурной «памяти» реагирующих частиц об их начальном распределении по реакционной способности. Поэтому кинетика химических реакций в полимерах зависит от предыстории образца.⁷

Е.Я.Давыдов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИБХФ РАН. Телефон: (095)939–7446.

Область научных интересов: кинетика твердофазных реакций, физическая химия полимеров.

А.П.Воротников. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института.

Область научных интересов: химическая кинетика, жидкие кристаллы.

В.П.Пустошный. Научный сотрудник того же института.

Область научных интересов: деструкция и стабилизация полимеров.

Г.Б.Парийский. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией того же института. Телефон: (095)949–7103.

Область научных интересов: химическая кинетика, спектроскопия ЭПР, взаимодействие агрессивных газов с полимерами.

Дата поступления 16 мая 2000 г.

[†] Светлой памяти академика Н.М.Эмануэля (1915–1984) посвящается.

[‡] С повышением температуры (выше T_c) интенсивность молекулярных движений возрастает и «твердофазная» кинетика формально приближается к обычной жидкофазной.

Несмотря на сложность анализа экспериментальных данных, кинетические исследования реакций в твердых полимерах представляют огромный теоретический и прикладной интерес. Они дают уникальную возможность выяснить особенности микроструктуры этих объектов, поскольку кинетика реакций зависит от начального состояния полимера и изменения распределения реагирующих частиц по локальным структурным параметрам. В настоящем обзоре рассмотрена возможность подхода к оценке структурно-физических и молекулярно-динамических характеристик твердых полимеров на основе кинетического анализа ряда псевдоэлементарных радикальных клеточных реакций, в частности, реакций низкотемпературной гибели триплетных карбенов, термической диссоциации димеров стабильных радикалов, а также реакций распада макрорадикалов, инициированных диоксидом азота и солями металлов переменной валентности.

II. Выбор модельных реакций для исследования структурно-физических свойств полимеров

Определенные трудности вызывает выбор универсальных модельных клеточных реакций, кинетика которых может быть целенаправленно использована для проведения структурных исследований в полимерах. По-видимому, для этих целей малопригодны сложные свободно-радикальные процессы, такие как термо- и фотоокисление, включающие миграцию свободной валентности, распад макрорадикалов и реакции продуктов окисления. Дело в том, что в этих многостадийных процессах на основании измеряемых кинетических параметров трудно выделить стадии, чувствительные к определенным структурно-физическими свойствам матрицы. Даже более простую реакцию термической гибели радикалов не всегда можно использовать в качестве модельной. Так, гибель макрорадикалов, генерированных в полимерах при низких температурах фотолизом, радиолизом или механическими воздействиями, не может рассматриваться в качестве универсальной модели, пригодной для оценки структурно-физических характеристик, так как в этом случае механизм гибели макрорадикалов довольно сложен и может сопровождаться движением свободной валентности на значительные расстояния в результате физической диффузии и химической эстафеты. Многочисленные исследования установили характерную особенность протекания этой реакции в твердых полимерах — кинетическую остановку при постоянной температуре, или «ступенчатость».^{6,8} Природу этого явления объясняли с различных позиций, учитывая различные структурно-физическую неоднородность матрицы,^{9,10} различие в расстояниях между радикалами,¹¹ повышенную концентрацию радикалов в дефектах структуры¹² и др. Однако кинетические закономерности, наблюдаемые в этом процессе, могут служить лишь косвенным указанием на зависимость распределения радикалов по их реакционной способности от структурно-физических свойств полимера.

Непосредственно исследовать связь кинетических параметров со структурными особенностями ближайшего клеточного окружения позволяют только те реакции, которые не осложнены миграцией активных центров на значительные расстояния. К процессам такого типа относится, например, термическая гибель радикальных пар (РП) в клетке. В большинстве случаев РП образуются при низкотемпературном фотолизе и γ -радиолизе замороженных растворов или полимеров.¹³ Радикальные пары, возникающие при радиолизе, являются достаточно стабильными при температуре их генерирования, и исследование процессов их рекомбинации, диспропорционирования и выхода из клетки можно проводить при термическом отжиге образцов.

Кинетические исследования образования РП при фотораспаде ряда низкомолекулярных добавок могут быть ис-

пользованы, например, для установления механизма радикального инициирования в твердой фазе. Радикальные пары предоставляют уникальную возможность для изучения структурно-физических свойств среды. Межрадикальные расстояния в парах можно непосредственно измерять с помощью спектроскопии ЭПР. Так, по спектрам ЭПР было установлено,¹⁴ что среднее расстояние между радикалами в РП, генерированных в процессе фотолиза раствора 3,6-дитрет-бутил-*o*-бензохинона и дифениламина в хлорбензоле, меняется в ходе накопления РП от 0.62 до 0.64 нм (точность измерения 0.005 нм), что может свидетельствовать о различной геометрии молекулярных комплексов, из которых образовались данные РП.¹⁵ Радикальные пары, образующиеся в монокристаллических матрицах под действием света в окислительно-восстановительных реакциях с участием молекулярных комплексов хинондиазидов с пирокатехинами,^{16,17} также оказались кинетически неэквивалентными, о чем свидетельствует разброс в скоростях их гибели при отжиге. В поликристаллических смесях хинон-пирокатехин при воздействии импульса упругих волн зарегистрирован процесс твердофазного переноса атома водорода, сопровождающийся образованием стабильных при комнатной температуре РП.^{18–21} Показано, что в этих системах полимерная матрица понижает пороговое значение мощности упругих волн, необходимое для образования парамагнитных продуктов, и повышает стабильность РП. Установлено,²² что дисперсия по расстояниям между радикалами в РП пропорциональна разности максимальной и минимальной энергий активации их гибели.

Кинетическая неэквивалентность РП может быть обусловлена не только различиями в расстояниях между радикалами, но и структурными различиями в ближайшем окружении.^{23,24} Так, кинетика термической гибели РП в ориентированном полиэтилене описывается несколькими константами скоростей, хотя среднее расстояние между радикалами ($r_c = 0.53$ нм) остается постоянным в ходе всего процесса. При низкотемпературном фотолизе монокристаллов тетрафенилгидразина было зарегистрировано образование четырех типов РП.²⁵ Они образуются при распаде молекул, различным образом ориентированных в магнитном поле. Все четыре типа характеризуются одинаковыми магнитными свойствами, но отличаются константами скоростей их гибели.

По кинетике превращения РП, образующихся при γ -облучении диметилглиоксами и диметилглиоксими-*d*₂, определены константы скорости их гибели, кинетический изотопный эффект (КИЭ), направление миграции свободной валентности и расстояние, на которое переносится атом водорода.^{26–28} Характерными особенностями миграции свободной валентности являются ее стереоспецифичность, анизотропия направлений миграции валентности и чувствительность к слабым молекулярным взаимодействиям.

Процесс рекомбинации РП не требует перемещений радикалов на значительные расстояния, но, как было показано в работе²⁹, он весьма чувствителен к локальным молекулярным движениям. Это позволяет использовать реакции РП для изучения структурных переходов и характеристических частот маломасштабной молекулярной подвижности в полимерной матрице. Так, в интервале температур от 160 до 260 К на кривых размораживания РП в полиэтилене зарегистрированы два структурных перехода в кристаллических областях матрицы. Структурные и фазовые переходы можно также зафиксировать по изменению среднего расстояния между радикалами в РП в широком интервале температур.¹³ Кинетические измерения выхода радикалов из клетки позволяют определить частоту трансляционных движений.^{25,30}

В качестве модельной клеточной реакции можно в принципе использовать отрыв атома водорода от окружающих молекул активными радикалами с образованием радикала-

матрицы. Принимая во внимание, что расстояние переноса атома водорода равно ~ 0.3 нм, можно считать, что кинетические особенности этой реакции должны непосредственно отражать структурный эффект ближайшего клеточного окружения. Однако примеры кинетических исследований реакций РП и отрыва атома водорода радикалами ограничиваются в основном изучением замороженных растворов низкомолекулярных соединений, а также моно- и поликристаллических веществ (см., например, работы^{31–33}).

Влияние структурных особенностей полимерной матрицы на уровне реакционных клеток на кинетику протекающих в ней реакций могут быть изучены на основе подхода, предложенного в работах Денисова с соавт.,^{34–37} в которых для разработки кинетической модели клеточных реакций предложено использовать реакцию пространственно-затрудненных феноксильных радикалов с гидропероксидными группами макромолекул



В данном процессе реакция (1) является лимитирующей. Эта реакция медленная и при равномерном распределении радикала в матрице не должна лимитироваться диффузией реагентов. Феноксильный радикал и гидропероксидная группа, попадая в реакционную клетку, могут прореагировать только тогда, когда они обладают достаточной для этого энергией E и занимают благоприятную взаимную конфигурацию. Однако стени клетки препятствуют достижению такой конфигурации, и чем больше «жесткость» стенок, тем выше энергия активации элементарной реакции (1). Для изучения кинетики этой реакции в полимер наряду с феноксильным радикалом вводили стабильный нитроксильный радикал в качестве спинового зонда. При этом наблюдали линейную корреляцию между константой скорости реакции (1) и частотой вращения спинового зонда v_r . Так, измеренные по спектрам ЭПР при 290–370 К энергии активации вращения нитроксильного радикала в полиэтилене, полипропилене и хлорбензоле составляют 28, 32 и 12 кДж·моль⁻¹ соответственно. Разность энергий активации вращения нитроксильного радикала в полимерах и хлорбензоле практически совпадала с разностью энергий активации реакции (1) в полимере и бензole.

Полученные результаты позволили представить константу скорости клеточной бимолекулярной реакции (1) в виде

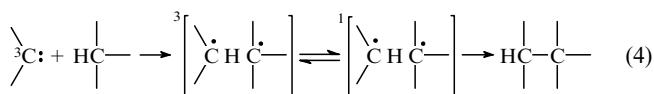
$$k = \frac{6v}{n} K_{AB} P_r P \exp\left(-\frac{E_r + E}{RT}\right), \quad (3)$$

где v и n — частота столкновений и число «соседей» в клетке, K_{AB} — константа равновесия образования пары А + В в клетке, $P_r \exp(-E_r/RT)$ — вероятность поворота реагентов в клетке с реализацией конфигурации активированного комплекса, P — стерический фактор реакции в жидкой фазе.³⁶ Таким образом, частота вращения реагентов в клетке и связанная с нею константа скорости реакции характеризуют жесткость клеточного окружения реагентов в полимерах.

Для изучения микроструктуры полимерных объектов представляют интерес универсальные клеточные реакции, которые можно инициировать в самых различных матрицах в широком диапазоне температур. В этой связи большие возможности имеют, например, такие радикальные процессы, как низкотемпературная гибель карбенов в триплетном состоянии, реакции распада макрорадикалов, инициированные диоксидом азота и фотовосстановлением солей металлов переменной валентности, термическая диссоциация димеров стабильных радикалов.

III. Оценка структурно-физической неоднородности полимеров по кинетике термической гибели карбенов

Для генерирования карбенов наиболее часто используют термические, термокатализитические и фотохимические реакции распада диазосоединений.³⁸ Реакционная способность образующихся карбенов зависит от их спинового состояния.^{39,40} Для карбенов в синглетном состоянии характерны реакции внедрения в ординарные химические связи по одностадийному механизму, а также стереоспецифичные реакции присоединения по двойным связям с образованием циклопропанов. Для триплетных карбенов также характерны реакции внедрения, но они являются многостадийными. Рассмотрим реакцию низкотемпературной гибели триплетных карбенов в твердых полимерных матрицах.



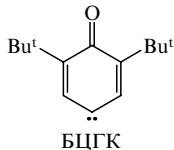
На первой стадии в результате переноса атома водорода[§] от окружающих макромолекул на матрично-изолированный триплетный карбен образуется короткоживущая РП в триплетном состоянии, которая затем испытывает триплет-синглетную конверсию. Образовавшаяся в результате конверсии РП в синглетном состоянии может рекомбинировать с образованием конечного продукта внедрения карбена в С–Н-связь макромолекулы. Динамики переноса атома Н и рекомбинации РП в полимерах зависят от структуры полимера.

Частота триплет-синглетного перехода в РП составляет $\sim 10^8$ с⁻¹ (см.⁴¹). Известно, что маломасштабные молекулярные движения, связанные с вращательными колебаниями боковых групп макромолекул, имеют частоту того же порядка.⁴² Таким образом, спиновая эволюция РП, образующихся по реакции (4), находится в той же временной шкале, что и молекулярная динамика, определяющая перемещения и повороты боковых групп макромолекул в клетке.

Многочисленные исследования показали, что если основным состоянием карбенов является триплетное, то при переходе от жидкости к твердой фазе с понижением температуры резко увеличивается эффективность превращения карбенов по механизму «отрыв–рекомбинация» (4).^{38,43,44} Экспериментально определяемые при криогенных температурах эффективные константы скорости гибели триплетных карбенов очень малы. Например, для различных замороженных органических матриц они составляют 10^{-3} – 10^{-4} с⁻¹ (см.⁴⁵).

Следует отметить принципиальное отличие короткоживущих РП, возникающих в качестве активных интермедиатов в процессе гибели триплетных карбенов, от РП, которые могут быть зарегистрированы по характерным спектрам ЭПР в замороженных растворах низкомолекулярных соединений и в полимерах.¹³ Первый тип РП представляет собой короткоживущие частицы, время жизни которых в клетке сравнимо со временем их спиновой конверсии ($\sim 10^{-8}$ с). Они не могут быть зарегистрированы обычным методом ЭПР. Однако существование таких частиц подтверждается влиянием магнитного поля на скорость гибели триплетных дипрет-бутилциклогексадиеноновых карбенов (БЦГК) при 77 К в гексаэтилдисилоксане, этилацетате, полиметилметакрилате (ПММА) и триацетате целлюлозы (ТАЦ).^{46,47}

[§] Для переноса атома Н требуется сближение карбена и С–Н-связи макромолекулы на расстояние 0.3–0.4 нм, такие расстояния как раз и реализуются в клетке.



Высокая скорость гибели промежуточных РП, образующихся в этом процессе, обусловлена малым межрадикальным расстоянием (~ 0.3 нм) и запаздыванием перегибридизации химических связей⁴⁸ в радикалах пары вследствие затрудненности структурной релаксации. В результате релаксационных процессов такие пары могут превращаться в РП второго типа (с $r > 0.3$ нм), которые сравнимы по термической стабильности со свободными радикалами.

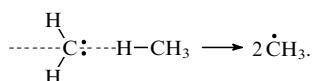
1. Влияние пространственно-ориентационных факторов на кинетику гибели карбенов в полимерах

Характерной особенностью клеточной реакции (4) низкотемпературной гибели карбенов в твердых полимерах является кинетическая неэквивалентность частиц.⁴⁹ В этих условиях временная зависимость концентрации карбенов (N) описывается следующим выражением:

$$N(t) = N_0 \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \rho(k) \exp(-kt) dk, \quad (5)$$

где $\rho(k)$ — функция распределения карбенов по константам скоростей гибели. Естественно предположить, что реакционная способность карбенов зависит от локальных ориентаций в клетке карбенового центра и С—Н-связей макромолекул матрицы, причем каждой ориентации соответствует определенное значение константы скорости гибели. В системе реакционных клеток распределение $\rho(k)$ меняется по мере исчезновения карбенов, расположенныхных наиболее благоприятно для переноса на них атома Н. Из-за сильной заторможенности молекулярных движений в твердой матрице при низких температурах благоприятные ориентации карбенов не восстанавливаются. Этот структурный эффект был проиллюстрирован зависимостью начальной скорости гибели дифенилкарбенов (ДФК) при 77 К в пропаноле от продолжительности их фотогенерирования из дифенилдиазометана (ДДМ).^{50, 51}

Теоретическим обоснованием определяющего влияния распределения карбенов по пространственно-ориентационным параметрам на их кинетическую неэквивалентность в реакциях внедрения в С—Н-связь твердой матрицы могут служить результаты работы⁵². Авторы этой работы рассчитали идеальную геометрическую конфигурацию классического переходного состояния, отвечающую минимальной высоте потенциального барьера реакции триплетного метилена с молекулой водорода и метаном. Было показано, что такой конфигурации соответствует перенос атома водорода по траектории, лежащей в плоскости метилена и проходящей вдоль линии, являющейся биссектрисой угла Н—С—Н:



В этом случае расчетная высота потенциального барьера составила 103 кДж·моль⁻¹. При изменении геометрической конфигурации переходного состояния, т.е. при отклонении траектории движения мигрирующего атома водорода на 20–40° от идеальной, высота потенциального барьера увеличилась до 110 кДж·моль⁻¹.

Кинетика гибели циклогексадиеноновых карбенов (ЦГК) в ПММА при 77–160 К хорошо описывается уравнением⁵³

$$N(t) = N_0 \exp(-at^{1/2}), \quad (6)$$

где a — параметр, зависящий от температуры. Это уравнение описывает также гибель других карбенов в стеклообразных и поликристаллических матрицах низкомолекулярных веществ.^{51, 54, 55} Кинетическое уравнение (6) вытекает из уравнения (5), где функция распределения $\rho(k)$ имеет следующий вид:^{56, 57}

$$\rho(k) = \frac{a}{k^{3/2}} \exp\left(-\frac{a^2}{4k}\right). \quad (7)$$

Функция распределения (7) имеет максимум при $k = a^2/6 = k'$. Последнее значение является наиболее вероятным значением константы скорости. Таким образом, наблюдаемые кинетические закономерности гибели ЦГК в ПММА объясняются распределением частиц по константам скоростей гибели.

Иной кинетический закон наблюдали для гибели БЦГК в ПММА.⁵⁸ В этом случае кинетические кривые спрямляются в координатах $N/N_0 - \ln t$. Именно такое описание кинетики характерно для процессов с кинетической остановкой, для которых функция распределения по константам скорости обычно имеет вид⁵⁹

$$\rho(k) = \frac{1}{k \ln(k_{\max}/k_{\min})}, \quad (8)$$

где k_{\max} и k_{\min} — граничные значения констант скоростей. Функция (8) соответствует достаточно широкому распределению карбенов по реакционной способности, а кинетическая зависимость, удовлетворяющая такому распределению, принимает вид

$$N(t) = N_0 \left[-\frac{\ln(k_{\min}t)}{\ln(k_{\max}/k_{\min})} \right]. \quad (9)$$

В работе⁵⁷ отмечено, что функция распределения (7) аппроксимируется функцией (8) для значений $k > k'$, т.е. когда распределение частиц по константам скоростей достаточно узкое: $\ln(k_{\max}/k_{\min}) < 10$. В этом случае значение k' согласуется с k_{\min} , а значение k_{\max} может быть определено из начальной скорости гибели карбенов.

Влияние пространственно-ориентационного фактора на кинетическую неэквивалентность карбенов непосредственно вытекает из сравнения реакционной способности ЦГК и БЦГК. Так, при 77 К ширина распределения по константам скоростей гибели ЦГК $\ln(k_{\max}/k_{\min})$ равна 5, в то время как для БЦГК это значение составляет 13. По всей видимости, введение объемных *трет*-бутильных заместителей в структуру карбена увеличивает набор ориентаций карбенового центра относительно С—Н-связей окружающих макромолекул и сильно расширяет распределение карбенов по реакционной способности.

Температурные зависимости констант скоростей реакции переноса атома Н на триплетный карбен в полимерах (например, при гибели ДФК в ПММА) подтверждают определяющее влияние пространственных ориентаций в клетках на кинетическую неэквивалентность карбеновых частиц, о чем свидетельствует явное отклонение этих зависимостей (рис. 1, кривые 1, 2) от закона Аррениуса (штриховые линии на рис. 1). При этом эффективные энергии активации с понижением температуры уменьшаются от 12–16 кДж·моль⁻¹ до аномально низкой величины ~5 кДж·моль⁻¹ (см. работы^{49, 53, 58, 60–62}).

Качественно однотипные температурные зависимости наблюдали также для протекающей по туннельному механизму клеточной реакции отрыва атома водорода от молекул твердой матрицы свободными радикалами.^{31, 63} Этот механизм учитывает межмолекулярные колебания, в результате которых изменяются высота и ширина потенциального барьера процесса.^{31, 64, 65} И в том, и в другом процессах

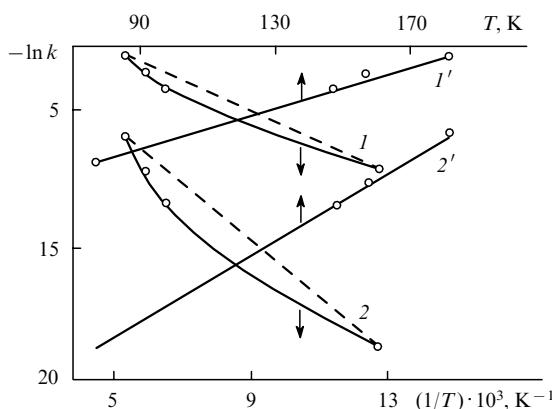


Рис. 1. Температурные зависимости констант скорости гибели k_{\max} ($1, 1'$) и k_{\min} ($2, 2'$) ДФК в ПММА.⁶⁰
 $1, 2$ — зависимости вида $-\ln k \sim T$, $1', 2'$ — зависимости вида $-\ln k \sim (1/T)$.

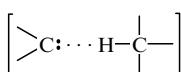
температурные зависимости констант скоростей могут быть представлены экспоненциальным законом:

$$k(T) = \alpha \exp(\beta T), \quad (10)$$

где α и β — параметры, характеризующие свойства частиц и матрицы.

Следует отметить, что зависимость (10) хорошо описывает туннельный механизм переноса атома Н для всего набора карбенов, на что указывает подобие температурных зависимостей для k_{\max} и k_{\min} . Соответствующие анаморфозы для k_{\max} и k_{\min} реакции гибели ДФК в ПММА представлены на рис. 1 (прямые $1', 2'$). Эти результаты показывают, что кинетическая неэквивалентность карбенов в полимерах обусловлена одной и той же причиной — разбросом в параметрах (ширина и высота потенциального барьера) туннельного переноса атома водорода. Ширина распределения карбенов по этим параметрам, в свою очередь, определяется геометрической неоднородностью реакционных клеток.

Согласно туннельной модели переноса атома Н, между С—Н-связью матричной молекулы и карбеном возникает связь типа водородной.



В результате межмолекулярных колебаний в таком комплексе меняется проницаемость потенциального барьера переноса атома Н. При этом чем выше температура, тем больше амплитуда межмолекулярных колебаний и тем ближе могут подойти друг к другу реагенты, а следовательно, тем вероятнее процесс туннелирования. Таким образом, с увеличением температуры эффективный потенциальный барьер уменьшается и, соответственно, растет скорость процесса. В работах^{61, 66, 67} приведены значения параметров туннельного переноса атома Н на ЦГК и ДФК в одной и той же полипипериленовой матрице. Определение высоты U и ширины x потенциального барьера, а также равновесного расстояния (R_0) между атомами углерода активного центра карбена и СН-групп полипиперилена в комплексе карбен—полипиперилен проводили на основании кинетических данных, полученных при 77–133 К. Границные значения этих параметров, соответствующие максимальным и минимальным константам скорости гибели карбенов, приведены в табл. 1. Из данных таблицы следует, что ширина и высота потенциального барьера уменьшаются с ростом температуры. Как видно, для ДФК эти значения несколько выше, чем для ЦГК, что свидетельствует о более высокой активности ЦГК в реакции отрыва атома Н в одной и той же полимерной матрице.

Таблица 1. Параметры туннелирования атома водорода от макромолекул полипиперилена на ЦГК и ДФК.⁶⁷

Карбен	$T, \text{ К}$	U_{\min}^{a}	U_{\max}^{a}	$x_{\min}, \text{ нм}$	$x_{\max}, \text{ нм}$	$R_0^{\min}, \text{ нм}$	$R_0^{\max}, \text{ нм}$
ЦГК	~0	150	208	0.115	0.140	0.375	0.400
	77	125	150	0.100	0.115	0.375	0.400
	133	108	121	0.094	0.100	0.375	0.400
ДФК	~0	167	188	0.120	0.130	0.360	0.370
	77	138	159	0.110	0.118	0.360	0.370
	133	121	138	0.103	0.110	0.360	0.370

^a В кДж·моль⁻¹.

Следует отметить также близость параметров туннельного переноса атомов водорода от макромолекул на триплетные карбены соответствующим значениям параметров туннелирования атома водорода на макрорадикалы в процессе их низкотемпературной гибели по эстафетному механизму.⁶⁵

Для оценки частоты межмолекулярных колебаний в полимере, активирующих перенос атома Н, в работах^{58, 66} определяли КИЭ для низкотемпературной гибели БЦГК и ДФК в обычных и полностью дейтерированых ПММА и полистироле (ПС). Показано, что КИЭ зависит от реакционной способности карбенов. Ансамбли карбенов, характеризуемые более высокими константами скорости гибели проявляют меньший КИЭ при данной температуре. В области $T > 100$ –115 К кинетический изотопный эффект практически исчезает. Наблюдаемые закономерности объяснены в рамках модели туннельного переноса атома Н сквозь потенциальный барьер, осциллирующий вследствие межмолекулярных колебаний.

Показано,⁶⁸ что с ростом температуры в интервале

$$\frac{\hbar\Omega}{4k} < T < \frac{\hbar M \Omega^2}{m \omega_{\text{C-H}} k}$$

(Ω — характеристическая частота межмолекулярных колебаний в комплексе, M — приведенная масса комплекса карбен—групп СН (CD)) КИЭ в реакциях переноса атома водорода должен линейно уменьшаться в соответствии с уравнением

$$\ln \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \left[\frac{\Theta^{1/2} R_0^2 (m_{\text{D}}^{1/2} - m_{\text{H}}^{1/2})}{2\hbar} \right] - \left[\frac{\Theta R_0^2 k T (m_{\text{D}} - m_{\text{H}})}{2\hbar^2 M \Omega^2} \right], \quad (11)$$

где $\Theta = m_{\text{H}} \omega_{\text{C-H}}^2 = m_{\text{D}} \omega_{\text{C-D}}^2$ — параметр, характеризующий жесткость С—Н и С—D-связей; R_0 — расстояние между потенциальными ямами для атомов Н и D. При более высоких температурах

$$T > \frac{\hbar M \Omega^2}{m \omega_{\text{C-H}} k}$$

КИЭ меняется по закону T^{-2} :

$$\ln \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \approx \frac{\hbar}{2\Theta^{1/2}} \left(\frac{1}{m_{\text{H}}^{1/2}} - \frac{1}{m_{\text{D}}^{1/2}} \right) \left(\frac{M \Omega^2 R_0}{k T} \right)^2. \quad (12)$$

Анализ КИЭ для реакции гибели БЦГК в ПММА^{66, 67} проводили, используя соотношения (11), (12) и условие $T \approx \hbar M \Omega^2 / m \omega_{\text{C-H}} k$, при котором линейная температурная зависимость переходит в зависимость T^{-2} . Найденные значения характеристических частот межмолекулярных колебаний ($\Omega \approx 52 \text{ см}^{-1} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$) согласуются с частотами Дебая для молекулярных кристаллов.⁶⁸ Разницу в расстояниях ΔR_0 между потенциальными ямами в реакции переноса атома H(D) в различных кинетических ансамблях карбенов также

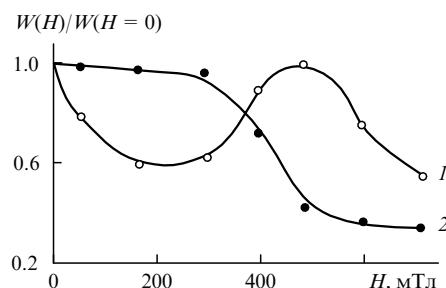


Рис. 2. Влияние магнитного поля на скорость гибели БЦГК в ПММА (1) и ТАЦ (2) при 77 К.⁶⁷

определяли из температурной зависимости КИЭ.^{48, 66, 69} Оказалось, что уменьшению константы скорости гибели БЦГК на порядок соответствует $\Delta R_0 \approx 0.006$ нм. Столь резкая зависимость скорости от расстояния между реагентами согласуется с туннельным механизмом переноса атома Н на триплетный карбен.

Уникальную информацию о природе кинетической неэквивалентности карбенов в твердых полимерах дают исследования эффекта магнитного поля (ЭМП). Многочисленные литературные данные (см., например, работы⁷⁰⁻⁷²) демонстрируют возможность использования этого эффекта для установления детального механизма процессов с участием РП. В работах^{46,67,69} показано, что магнитное поле заметно влияет на скорость низкотемпературной гибели БЦГК в ПММА и ТАЦ (рис. 2), однако характер этого влияния различен. На основании экспериментальных зависимостей $W = f(H)$ эффект магнитного поля объясняют наличием сильного обменного взаимодействия J между неспаренными электронами в короткоживущих РП.⁷¹ При этом по характеру ЭМП можно сделать заключение о существовании в полимерах набора РП, различающихся энергиями обменного взаимодействия. Полиметилметакрилат более однороден, чем триацетат целлюлозы, что проявляется в меньшем наборе клеток с различными обменными энергиями в РП. Распределение РП по J , соответствующее масштабу наблюдаемого эффекта, обусловлено ориентационным фактором, связанным с различными углами поворота осей орбиталей неспаренных электронов в РП относительно друг друга.⁷³

Влияние магнитного поля на реакцию гибели карбенов в твердых полимерах аналогично его влиянию на их гибель в органических низкомолекулярных стеклах,⁴⁷ однако масштаб ЭМП различен. Это служит доказательством того, что степень различия в характере ЭМП определяется не только природой РП, но и природой матрицы. В низкомолекулярных стеклах реакционные клетки более однородны по отношению к структурно-физическому параметру J по сравнению с полимерными матрицами.

2. Определение молекулярно-динамических характеристик полимеров по кинетике превращения карбенов в кластерах

Диазосоединения, как и другие низкомолекулярные добавки, распределяются в твердых полимерах неравномерно ввиду дефектности упаковки макромолекул.⁷⁴ Это приводит к тому, что в областях с пониженной плотностью упаковки макромолекул концентрация диазосоединений будет более высокой, что может привести к образованию кластеров. Так, при фотолизе (77 К) ДДМ в обычных и полностью дейтерированных ПММА, ПС и поликарбонате (ПК) с помощью спектроскопии ЭПР наряду с карбенами Ph_2C , образующимися в матрично-изолированном состоянии, в областях с пониженной плотностью упаковки макромолекул были

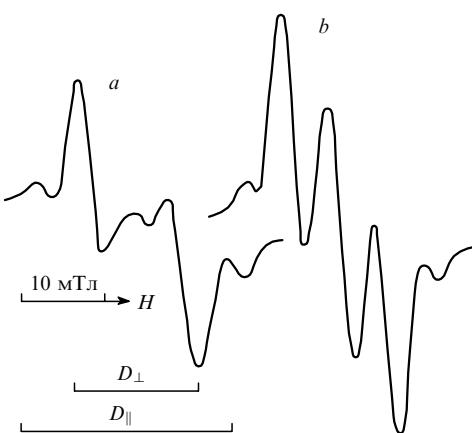
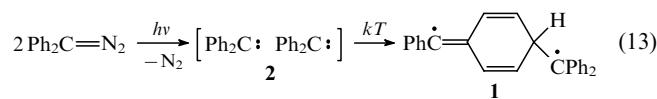
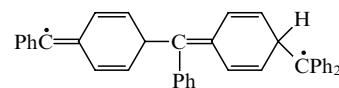


Рис. 3. Спектры ЭПР бирадикалов, образующихся при фотолизе полимеров с добавкой ДДМ при 77 К.⁷⁵
[ДДМ], моль·кг⁻¹: *a* — 0.1, *b* — 0.2.

обнаружены бирадикалы **1**^{75, 76} образующиеся в результате превращения димеров ДФК (**2**) в кластерах по схеме



Спектр ЭПР бирадикалов, образующихся по реакции (13), приведен на рис. 3,а. Он представляет собой анизотропный сигнал с параметрами расщепления в нулевом поле $D_{\perp} = 11$ мТл и $D_{\parallel} = 22$ мТл. Среднее расстояние между неспаренными электронами составляет 0.63 нм. Образование бирадикалов по реакции (13) подтверждается увеличением их выхода с ростом концентрации ДДМ. При достаточно больших концентрациях ДДМ (~ 0.2 моль·кг $^{-1}$) в центральной части спектра ЭПР появляется сигнал бирадикалов, включающих три или более фрагментов ДФК (рис. 3,б):



Такие частицы возникают в более объемных кластерах, их доля в ПК и ПММА обычно не превышает 20% от общего количества бирадикалов.

Реакции карбенов, локализованных в кластерах, интересны в двух аспектах: выход бирадикалов **1** отражает неравномерность распределения предшественников карбенов по концентрации, а также может быть использован для оценки распределения по концентрации других низкомолекулярных добавок в твердых полимерах. Например, аналогичное распределение бимолекулярных, trimолекулярных и т.д. кластеров в стеклообразных полимерах, по-видимому, следует ожидать для ряда фотостабилизаторов, антиоксидантов, фотосенсибилизаторов (салцилатов, бисфенолов, бензофенонов).

Кроме того, с помощью кинетики образования бирадикалов можно охарактеризовать интенсивность молекулярной подвижности окружения кластера. Кинетика образования бирадикалов в кластерах в области температур 77–120 К хорошо описывается логарифмической зависимостью от времени. Анализ экспериментальных кинетических зависимостей, приведенных в работах^{66, 75}, позволил найти форму распределения констант скоростей по аррениусовским параметрам. В общем случае реакционная способность карбенов в кластерах может определяться распределением как по эффективным энергиям активации реакции (13), так и по предэкспонентам.⁷⁷

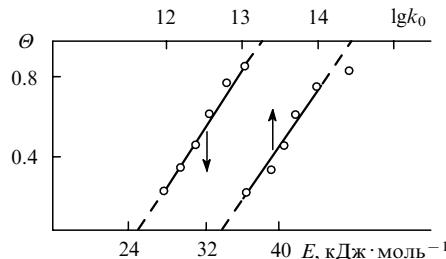


Рис. 4. Интегральные функции распределения ДФК по аррениусовским параметрам реакции образования бирадикалов в ПК.⁷⁵

На рис. 4 представлены интегральные функции распределения $\Theta(E)$ и $\Theta(k_0)$ для процесса образования бирадикалов с участием ДФК в поликарбонате. Так как приведенные на рис. 4 зависимости практически линейны, то функции распределения карбенов в кластерах по аррениусовским параметрам можно считать «прямоугольными»:

$$\frac{d\Theta(E)}{dE} = \frac{1}{(E_{\max} - E_{\min})}, \quad E_{\min} \leq E \leq E_{\max};$$

$$\frac{d\Theta(k_0)}{d\lg k_0} = \lg \left(\frac{k_0^{\max}}{k_0^{\min}} \right), \quad \lg k_0^{\min} \leq \lg k_0 \leq \lg k_0^{\max}.$$

Предельные значения аррениусовских параметров в ПК составляют: $E_{\max} = 38 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $E_{\min} = 26 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\lg k_0^{\max} = 14.4$, $\lg k_0^{\min} = 12.8$. Полученные значения энергии активации типичны для релаксационных процессов в ПК, обусловленных движениями мономерных звеньев макромолекул. Эти значения хорошо согласуются также с энергиями активации вращения спинового зонда.^{78, 79} Таким образом, можно сделать вывод о том, что скорость реакции (13) в ПК контролируется вращательной подвижностью карбенов в кластерах. Действительно, значения $k_0 = 10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$ сравнимы с частотами ориентационных движений низкомолекулярных частиц в полимерах. Следует отметить относительно малую дисперсию аррениусовских параметров в ПК: $\Delta E = 12 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta \lg k_0 = 1.6$.

В полиметилметакрилате предельные значения аррениусовских параметров составляют: $E_{\max} = 50 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $E_{\min} = 22 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\lg k_0^{\max} = 16.0$, $\lg k_0^{\min} = 10.5$. Средние значения этих параметров ($E_{\text{ср}} = 36 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\lg k_0^{\text{ср}} = 13.25$) коррелируют с энергией активации вращения и временем корреляции спинового зонда в ПММА ($E = 38 - 42 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\lg \tau = 13.2$).⁷⁸ Обращает на себя внимание довольно широкая дисперсия параметров: $\Delta E = 28 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta \lg k_0 = 5.5$, что, по-видимому, связано с большим набором молекулярных движений в ПММА при данных температурах. Действительно, расчеты⁸⁰ показывают, что энергия активации вращательных движений сложноэфирных групп в ПММА с одновременными колебаниями звеньев основной цепи около равновесных положений составляет $21.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Это значение согласуется с минимальной энергией активации образования бирадикалов. Активационный барьер вращения сложноэфирных групп возрастает с отклонением вращательных углов звеньев основной цепи от равновесных значений. Расчеты дают максимальный потенциальный барьер $68 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для торсионных колебаний вокруг C—C-связей основной цепи.⁸⁰ Поэтому возрастание энергии активации реакции (13) до $50 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ указывает на существование ансамблей, реакционная способность которых контролируется подвижностью звеньев основной цепи макромолекул.

Полученные результаты^{75, 76} позволяют рассматривать реакцию образования бирадикалов в кластерах ДФК в качестве своеобразного зонда для изучения молекулярной динамики макромолекул при низких температурах. Известно, что

традиционный метод парамагнитного зонда⁷⁹ малопригоден для исследования молекулярной подвижности в полимерах при температурах ниже температуры стеклования. При $T < T_c$ с помощью метода ЭПР можно зарегистрировать только высокочастотную часть спектра вращательных движений зонда. Метод, основанный на измерении кинетики превращения ДФК в кластерах, значительно расширяет температурный диапазон исследования маломасштабной динамики макромолекул. Он позволяет определять молекулярно-динамические характеристики полимера в области температур 90–220 K, в которой применение других методов затруднено.

IV. Оценка структурных характеристик наполненных полимеров по кинетике клеточных реакций

Сильное влияние на реакционную способность радикалов в клетке оказывает структурно-физическая модификация полимера на макроскопическом уровне. Одним из наиболее распространенных способов модификации физической структуры полимера является его наполнение неорганическими добавками. Во многих работах показано, что эффект наполнителя связан с образованием граничных слоев,^{81–85} структура которых заметно отличается от структуры полимерной среды в объеме. Отмечено, что экспериментально определяемая толщина граничного слоя является эффективной и отражает поведение наполненной системы по отношению к изучаемому свойству,⁸¹ т.е. эта характеристика может меняться в зависимости от методики ее измерения. Как правило, сведения о граничных слоях получают на основании физико-химических характеристик, которые существенно зависят от степени наполнения, например на основании теплоемкости (в интервале температур стеклования),⁸⁶ плотности,⁸³ вязкости.⁸⁷ В связи с тем, что между структурно-физическими свойствами полимеров и кинетикой протекающих в них реакций существует тесная взаимосвязь, исследование кинетических зависимостей также можно рассматривать в качестве информативного метода определения структурных характеристик наполненных полимеров, в частности, эффективной толщины граничных слоев.

Существует обширная литература, посвященная анализу закономерностей процессов термодеструкции и термоокисления наполненных полимеров (см. монографию⁸⁸ и ссылки в ней). Имеющиеся сведения указывают на существенную роль наполнителя в этих процессах. Однако при высоких температурах, кроме структурно-физического фактора, влияние на кинетику могут оказывать каталитические свойства поверхности наполнителя. С этой точки зрения применение клеточных радикальных реакций, протекающих при низких и умеренных температурах, для оценки влияния структурного фактора имеет определенные преимущества. Кинетика этих реакций должна отражать особенности молекулярной организации граничных слоев, при этом реакции не должны осложняться взаимодействием радикалов с поверхностью наполнителя.

1. Эффект влияния наполнителя на кинетику низкотемпературной гибели матрично-изолированных карбенов

Наполнение ПММА и ТАЦ аэросилом понижает скорость низкотемпературной гибели БЦГК в этих полимерах.^{66, 89} Этот эффект наблюдался при 100–140 K. Увеличение содержания наполнителя вызывает уменьшение предельных констант скоростей k_{\max} и k_{\min} , однако ширина распределения по константам скоростей $\lg(k_{\max}/k_{\min})$ остается постоянной и составляет при 6.8 (в ПММА) и 5.5 (в ТАЦ) при 100 K. С повышением температуры распределение по константам сужается. Постоянство ширины распределения по констан-

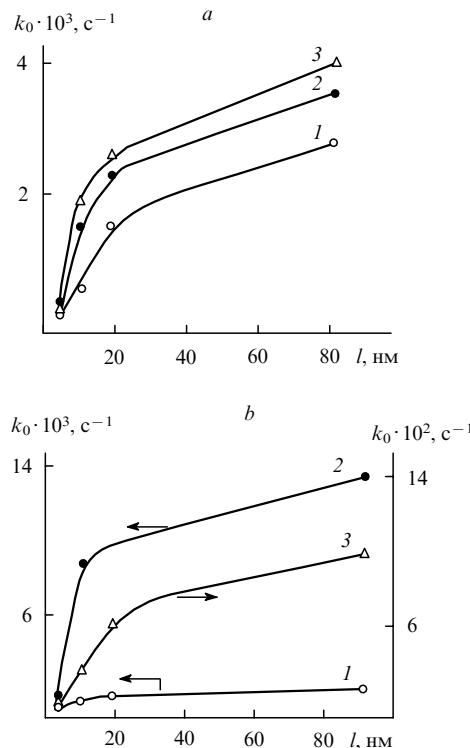


Рис. 5. Зависимость средней константы скорости гибели БЦГК от расстояния между частицами аэросила в ПММА (а) и ТАЦ (б).⁸⁹
а — $T = 100$ (1), 113 (2), 125 К (3); б — $T = 100$ (1), 125 (2), 135 К (3).

там скорости реакции в изотермических условиях подтверждается также аппроксимацией ступенчатых кинетических кривых уравнением

$$\frac{N}{N_0} = (1 + nk_0 t)^{-1/n},$$

где n — параметр, характеризующий ширину распределения карбенов по реакционной способности, k_0 — средняя эффективная константа скорости.⁹⁰ Несмотря на различное содержание аэросила, кинетика низкотемпературной гибели БЦГК в ПММА и ТАЦ характеризуется постоянным при данной температуре параметром n .^{69,89}

На рис. 5 показаны зависимости k_0 от расстояния l между частицами наполнителя. Как видно из графиков, приведенных на рис. 5, значение k_0 довольно слабо меняется при $l > 20$ нм, но понижается более, чем на порядок, при $l < 20$ нм. Столь резкое снижение скорости процесса связано с изменением физической структуры полимерной матрицы при переходе в состояние граничных слоев. Структурная перестройка изменяет соотношение скоростей отдельных стадий реакции гибели БЦГК, а также относительную заселенность триплетного и синглетного состояний промежуточных РП в результате изменения их конфигураций и, как следствие, обменных энергий. Все эти факторы приводят к уменьшению константы k_0 . Полученные кинетические данные показывают, что эффективная толщина граничных слоев наполнителя в ПММА и ТАЦ составляет 15–20 нм.

2. Влияние наполнителя на кинетику превращения карбенов в кластерах

На примере наполненного ПК показано, что на реакцию (13) образования бирадикалов в кластерах ДФК оказывает заметное влияние присутствие наполнителя.^{75,76} На рис. 6 приведена температурная зависимость молекулярной подвижности (кривые «размораживания»), отражающей реакцион-

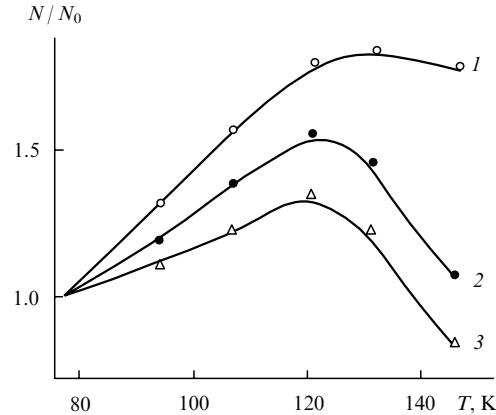


Рис. 6. Температурные зависимости выхода бирадикалов в ненаполненном (1) и наполненном аэросилом (2, 3) ПК.⁷⁵
Количество наполнителя, вес.-%: 50 (2), 65 (3).

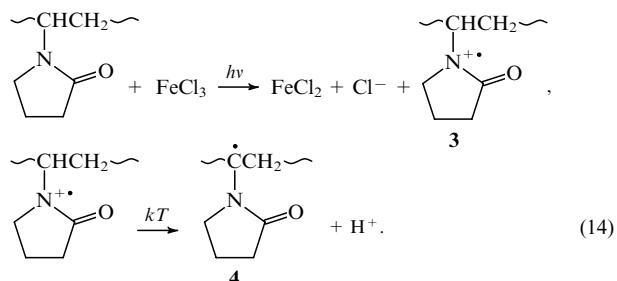
ную способность карбенов и бирадикалов в кластерах ДФК, от содержания аэросила в ПК. Максимальное количество бирадикалов образуется при 130–150 К в ненаполненных образцах ПК, когда молекулярная подвижность размораживается для всех ансамблей карбенов. В наполненных образцах максимум сдвигается к более низким температурам ($T \approx 120$ К), так как при $T > 120$ К в этих образцах бирадикалы термически гибнут. Различный ход кривых размораживания обусловлен значительным уменьшением термостабильности бирадикалов с ростом степени наполнения полимера. По кинетике гибели бирадикалов в ПК при различном содержании наполнителя можно оценить эффективную толщину граничных слоев.⁷⁵ Ниже приведены начальные скорости гибели бирадикалов в наполненном ПК при 146 К, нормированные к их исходной концентрации, в зависимости от объемной доли аэросила V_a .

V_a , %	0	22	30	40
$(W_0 / [BP]_0) \cdot 10^4$, с ⁻¹	0.25	3	9	15

Неаддитивный характер зависимости начальной скорости от V_a и ее резкий рост при $V_a > 20\%$ обусловлены переходом полимера в структурное состояние граничного слоя. Было найдено, что толщина граничного слоя составляет 12 нм. Это значение достаточно близко к значению, определенному по влиянию наполнителя на кинетику гибели матрично-изолированных карбенов.

3. Влияние наполнителя на кинетику превращения макрорадикалов

Структурная модификация полимеров при их наполнении находит отражение в кинетике других элементарных реакций, в частности, реакций мономолекулярного распада макрорадикалов. Так, найдено, что кинетика радикального распада поливинилпирролидона (ПВП), инициированного фотовосстановлением добавок железа(III) при 77 К,^{49,91,92} зависит от присутствия наполнителя.



В результате распада катион-радикалов **3** в термической стадии образуются макрорадикалы **4**, идентифицируемые по спектру ЭПР. Влияние наполнителя — аэросила — на эффективность образования радикалов **4** отражают кривые размораживания, представленные на рис. 7. Максимальное относительное количество радикалов **4** регистрируется при 180–200 К. Оно характеризует долю их предшественников — катион-радикалов **3**, — стабилизирующихся при низкотемпературном фотолизе образцов. Из графиков, приведенных на рис. 7, следует, что в высоконаполненном ПВП лишь 10% катион-радикалов **3** стабилизируется при 77 К, тогда как в ненаполненных образцах их количество достигает ~70%. Нелинейный характер изменения концентрации радикалов при данной температуре от содержания наполнителя обусловлен структурным переходом, происходящим в ПВП при введении определенного количества аэросила, т.е. при переходе полимерной фазы в состояние граничного слоя. Особо сильно влияние структурной модификации на эффективность превращения катион-радикалов **3** по реакции (14) проявляется при таком количестве наполнителя (50 вес. %), когда расстояние между частицами наполнителя составляет ~25 нм. Это расстояние можно рассматривать в качестве эффективной толщины граничного слоя. Причиной наблюдаемого эффекта является, по всей видимости, образование более рыхлой молекулярной упаковки в граничных слоях по сравнению с упаковкой в объеме полимера. Понижение плотности молекулярной упаковки способствует уменьшению энергетического барьера перегибридизации атома углерода⁴⁸ из *sp*³-конфигурации в *sp*² в макрорадикалах **4** в ходе реакции (14). В результате энергия активации реакции (14) в случае наполненного ПВП понижается по сравнению с ненаполненным, и, соответственно, концентрация радикалов **4** возрастает уже в ходе фотоинициирования при 77 К.

Применение рассмотренных выше реакций для структурных исследований ограничено областью достаточно низких температур. Для расширения температурной области исследований необходим дальнейший поиск радикальных реакций, кинетика которых отражает структурный эффект в условиях обычных и повышенных температур и может быть достаточно просто измерена.

С этой точки зрения большой интерес представляют реакции, в которых активные радикалы могут быть превращены в стабильные, регистрируемые по характерным спектрам ЭПР. Так, при диссоциации радикалов **4** происходит раскрытие пирролидонового цикла, сопровождающееся образованием радикалов **5**.

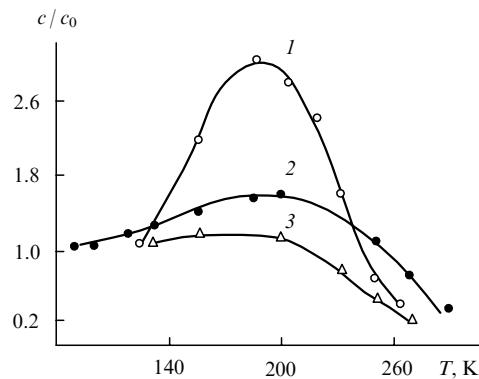
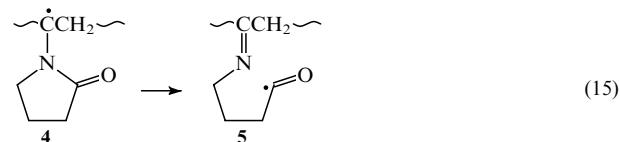
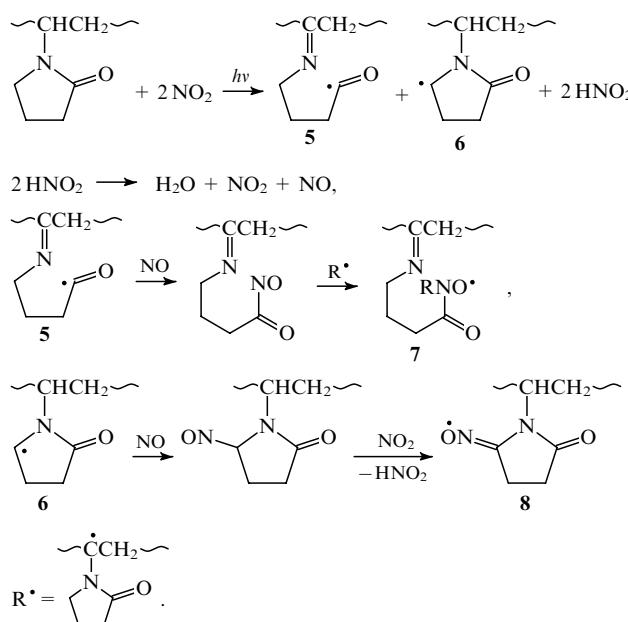


Рис. 7. Температурные зависимости выхода макрорадикалов **4** в ненаполненном (1) и наполненном аэросилом (2, 3) ПВП. Количество наполнителя, вес. %: 15 (2), 50 (3).⁹²



Однако из-за низкой стабильности радикалов **5** они не могли быть зарегистрированы с помощью спектроскопии ЭПР. Поэтому за ходом реакции (15) следили по превращению радикалов **5** в стабильные нитроксильные радикалы при действии диоксида азота на исходный и наполненный аэросилом (50 вес. %) ПВП.^{93,94} Свободно-радикальные превращения ПВП в этих условиях протекают по следующей схеме:⁹⁵



В результате этих реакций образуются два стабильных нитроксильных радикала, **7** и **8**. Спектр ЭПР, регистрируемый после экспозиции ПВП в NO_2 представляет собой наложение сигналов этих радикалов (рис. 8, *a*). В высоконаполненном ПВП доля радикалов **7** резко увеличивается

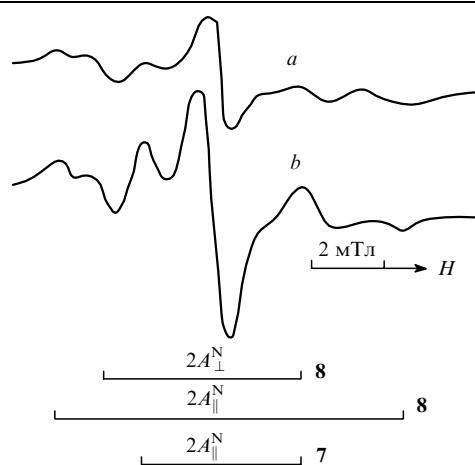
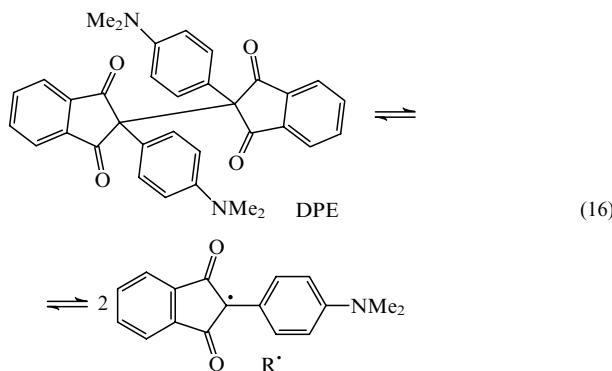


Рис. 8. Спектры ЭПР поливинилпирролидона после облучения его в присутствии NO_2 .⁹⁴ *a* — ПВП без наполнителя, *b* — ПВП с 50 вес. % аэросила.

(рис. 8,б). Этот факт свидетельствует о повышении эффективности образования их предшественников — радикалов **5** — по реакции (15) вследствие понижения плотности молекулярной упаковки при формировании граничных слоев. Таким образом, долю сигнала радикалов **7** в суммарном спектре ЭПР можно рассматривать в качестве косвенной характеристики глубины структурно-физической модификации наполненного полимера.

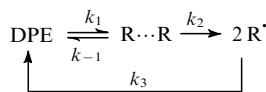
4. Кинетические особенности процесса диссоциации димеров радикалов в наполненных полимерах

Для оценки структурных характеристик наполненных полимерных композиций при сравнительно высоких температурах может быть использована клеточная реакция термической диссоциации дифталоилэтана (ДФЭ) на два стабильных радикала.^{96–98}

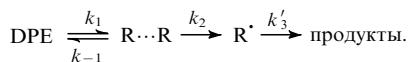


В жидкой фазе реакция (16) является равновесной. Однако кинетические исследования системы ДФЭ — свободные радикалы в ТАЦ при 320–370 К указывают на более сложный механизм этой реакции в твердой полимерной матрице.^{99,100}

В области температур 320–334 К этот процесс протекает по схеме



На первой стадии диссоциации ДФЭ образуется РП. Жесткое клеточное окружение затрудняет выход радикалов в объем. Поэтому часть РП рекомбинирует в клетке, а вышедшие в объем радикалы превращаются в исходный ДФЭ в результате диффузионных встреч. При более высоких температурах (344–364 К) реакционная схема претерпевает изменения, что связано с изменением механизма гибели радикалов. В данном случае вместо квадратичного обрыва реализуется линейный обрыв радикалов.



С учетом стационарных концентраций РП и условия $k_{-1} \gg k_2$ выражения для стационарных концентраций радикалов при различных температурах имеют следующий вид:

$$[\text{R}^{\cdot}]_c = \sqrt{\frac{k_1 k_2 [\text{DPE}]_0}{k_{-1} k_3}}, \quad (17)$$

$$[\text{R}^{\cdot}]_c = \frac{k_1 k_2 [\text{DPE}]}{k_{-1} k'_3}. \quad (18)$$

Структурная модификация ТАЦ при наполнении аэросилом (до 60%) влияет на реакционную способность радикалов R^{\cdot} . Этот эффект демонстрирует рис. 9, на котором представлены температурные зависимости стационарной

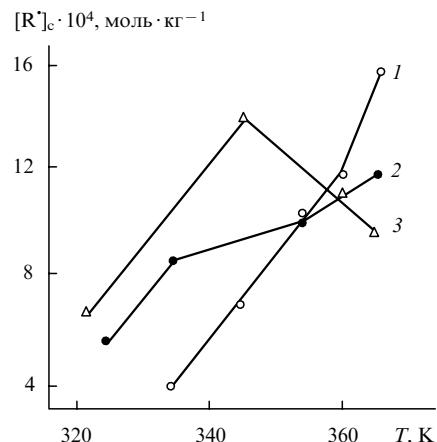


Рис. 9. Зависимость средней концентрации радикалов от температуры при диссоциации ДФЭ в ненаполненном (1) и наполненном аэросилом (2, 3) ТАЦ.¹⁰⁰

Количество наполнителя, вес.%: 30 (2), 60 (3).

концентрации радикалов в исходном и наполненном аэросилом ТАЦ. При $T = 340$ К концентрации $[\text{R}^{\cdot}]$ в наполненных образцах превышают соответствующие величины в ненаполненном ТАЦ. Однако в области высоких температур наблюдается обратная температурная зависимость. Увеличение стационарной концентрации радикалов в наполненном ТАЦ при 320–344 К связано с уменьшением эффективности гибели радикалов и уменьшением величин параметров $k_{-1} k_3$ и $k_{-1} k'_3$ в выражениях (17) и (18) по отношению к параметру $k_1 k_2$. Об этом свидетельствуют также результаты измерения температурной зависимости времени корреляции вращения спинового зонда.^{99,100} Эффективная энергия активации вращательной подвижности зонда возрастает от 4.6 кДж·моль⁻¹ в ненаполненном ТАЦ до 7.6 кДж·моль⁻¹ в ТАЦ, содержащем 60 вес.% аэросила, т.е. наполнение существенно влияет на молекулярную динамику и, соответственно, на соотношение констант скоростей в отдельных стадиях радикального процесса.

Из рис. 9 видно, что температурный коэффициент изменения $[\text{R}^{\cdot}]_c$ становится отрицательным для высоконаполненного ТАЦ при $T > 340$ К. В триацетате целлюлозы, содержащем 30 вес.% аэросила, реализуется промежуточный случай, когда наблюдается только понижение эффективности образования радикалов с ростом температуры. Эти факты показывают, что структурная модификация при наполнении наиболее эффективно влияет на гибель радикалов. Именно поэтому инверсия зависимости на рис. 9 наблюдается в области перехода квадратичной гибели радикалов в линейную. Оценка среднего расстояния между частицами наполнителя в ТАЦ с 60 вес.% аэросила дает значение ~10 нм. Это расстояние соответствует перекрыванию граничных слоев и переходу всего полимера в новое структурное состояние. Таким образом, выход стабильных радикалов в процессе термодиссоциации ДФЭ весьма чувствителен к изменению молекулярной организации при наполнении полимера и может являться характеристикой степени его структурно-физической модификации.

V. Заключение

Кинетика радикальных клеточных реакций демонстрирует ярко выраженную зависимость от физической структуры твердых полимеров и наполненных композиций. Особенностью рассмотренных выше процессов является универсальность с точки зрения возможности их проведения в самых разных полимерах и композитах в широкой области температур (77–350 К) — от криогенных до сравнительно

высоких. Сильная зависимость кинетических параметров от структурного фактора позволяет использовать такие реакции в качестве чувствительного инструмента для оценки структурно-физической модификации полимеров. Результаты кинетических исследований радикальных реакций в полимерах могут представлять также самостоятельный интерес для разработки кинетических моделей химических процессов, характеризуемых пространственно-временной неупорядоченностью.^{101–103}

Основываясь на полученных к настоящему времени результатах, можно заключить, что кинетические закономерности рассмотренных процессов отражают физическую структуру полимера как на локальном уровне, так и в масштабе размеров, намного превышающих размеры реакционных клеток. Об этом свидетельствуют, прежде всего, данные, полученные для реакций триплетных карбенов. Например, влияние магнитного поля на кинетику их низкотемпературной гибели определяется распределением по геометрическим конфигурациям промежуточных РП, задаваемым структурой ближайшего клеточного окружения. В то же время кинетика этого клеточного процесса весьма чувствительна к структурным изменениям сравнительно большого масштаба, затрагивающим межфазные слои в наполненных полимерах толщиной 15–20 нм.

Применение рассмотренного «кинетического» подхода к исследованию физической структуры полимеров, безусловно, ограничено. Сейчас на основании полученных результатов можно говорить лишь о возможности сравнительной оценки степени структурно-физической модификации, проводимой каким-либо способом в данном полимерном материале. Так, по зависимости кинетических параметров от содержания наполнителя можно установить переход полимера в качественно иное структурное состояние (высоконаполненный полимер), при котором граничные слои начинают перекрываться. Аналогичные заключения об изменениях физической структуры можно делать на основании измерения выхода тех или иных радикалов в рассматриваемых реакциях. В некоторых случаях кинетические параметры могут косвенным образом характеризовать частоты и энергетику маломасштабной молекулярной подвижности.

Трудности, возникающие при попытке выявить структурные особенности на основании кинетических данных, часто обусловлены неясностью механизма влияния молекулярной организации полимеров на реакционную способность участников химической реакции. По-видимому, необходим дальнейший поиск процессов, моделирующих связь кинетики с физической структурой. Большое значение для успешного развития исследований в этом направлении представляет установление корреляции между кинетическими параметрами и морфологическими формами полимеров, регистрируемыми с помощью современных физических методов.

Литература

- Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика молекуларного разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1988
- О.Н.Карпухин. *Успехи химии*, **49**, 1523 (1980)
- В.А.Кутыркин, В.М.Анисимов. *Хим. физика*, **13** (12), 97 (1994)
- В.А.Кутыркин. *Хим. физика*, **14** (5), 71 (1995)
- В.А.Кутыркин. *Хим. физика*, **14** (5), 90 (1995)
- О.Н.Карпухин. *Успехи химии*, **47**, 1119 (1978)
- А.Л.Марголин. *Хим. физика*, **14** (10), 58 (1995)
- В.А.Радиг. *Высокомол. соединения*, **18**А, 1899 (1976)
- А.И.Михайлов, Я.С.Лебедев, Н.Я.Бубен. *Кинетика и катализ*, **5**, 1020 (1964)
- А.И.Михайлов, Я.С.Лебедев, Н.Я.Бубен. *Кинетика и катализ*, **6**, 48 (1965)
- T.D.Campbell, F.D.Lonney. *Aust. J. Chem.*, **15**, 642 (1962)
- F.Cracco, A.Ariva, M.Dole. *J. Chem. Phys.*, **37**, 2449 (1962)
- О.Е.Якимченко, Я.С.Лебедев. *Успехи химии*, **47**, 1018 (1978)
- Г.Г.Лазарев, Я.С.Лебедев, М.В.Сердобов. *Журн. физ. химии*, **53**, 375 (1979)
- А.И.Прокофьев. *Успехи химии*, **68**, 806 (1999)
- G.G.Lazarev, V.I.Kuskov, Ya.S.Lebedev. *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 94 (1990)
- G.G.Lazarev, V.I.Kuskov, Ya.S.Lebedev, A.Rieker. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 512 (1991)
- А.И.Александров, Т.Б.Ченская, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов, А.А.Дубинский, Е.В.Гальцева, И.А.Александров, Я.С.Лебедев. *Изв. АН Сер. хим.*, 1464 (1997)
- А.И.Александров, А.И.Прокофьев, И.Ю.Метленкова, Н.Н.Бубнов, Д.С.Типикин, Г.Д.Переходцев, Я.С.Лебедев. *Журн. физ. химии*, **69**, 739 (1995)
- А.И.Александров, А.И.Прокофьев, И.Ю.Метленкова, Н.Н.Бубнов, Г.Д.Переходцев, Д.С.Типикин, С.Д.Чемерисов, Я.С.Лебедев. *Изв. АН Сер. хим.*, 864 (1996)
- А.И.Александров, В.Н.Жуков, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов, Г.Д.Переходцев, Я.С.Лебедев. *Изв. АН Сер. хим.*, 1192 (1996)
- Ya.S.Lebedev, A.I.Burstein. *Chem. Phys.*, **12**, 259 (1976)
- А.Дубинский, О.Я.Гринберг, А.А.Табачник, Я.С.Лебедев. *Химия высоких энергий*, **11**, 156 (1977)
- T.Fujimura, N.Tamura. *J. Polym. Sci., Part B*, **10**, 469 (1972)
- О.Я.Гринберг, А.А.Дубинский, Я.С.Лебедев. *Кинетика и катализ*, **8**, 660; 850 (1972)
- О.Е.Yakimchenko, Ya.S.Lebedev. *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, **3**, 17 (1971)
- О.Е.Якимченко, Я.С.Лебедев. *Химия высоких энергий*, **5**, 271 (1971)
- Г.Г.Лазарев, Я.С.Лебедев, М.В.Сердобов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2358 (1976)
- А.П.Белькова, Я.С.Лебедев. *Высокомол. соединения*, **17**А, 324 (1975)
- Л.А.Дубинский, О.Я.Гринберг, А.А.Табачник, Я.С.Лебедев. *Докл. АН СССР*, **215**, 631 (1974)
- В.И.Гольданский, Л.И.Трахтенберг, В.Н.Флеров. *Туннельные явления в химической физике*. Наука, Москва, 1986
- В.А.Толкачев. *Хим. физика*, **10**, 1207 (1991)
- V.L.Vyazovkin, B.V.Bol'shakov, V.A.Tolkachev. *Chem. Phys.*, **95**, 93 (1985)
- Е.Т.Денисов. *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
- A.P.Griva, E.T.Denisov. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1051 (1976)
- E.T.Denisov. *Macromol. Chem. Suppl.*, **8**, 63 (1984)
- E.T.Denisov. *Models of Abstraction and Addition Reactions of Free Radicals in General Aspects of the Chemistry of Radicals*. (Ed. Z.B.Alfassi). Wiley, New York, 1999
- О.М.Нефедов, А.И.Иоффе, Л.Г.Менчиков. *Химия карбенов*. Химия, Москва, 1990
- P.S.Skell, A.Y.Garner. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5430 (1956)
- M.S.Platz. *Acc. Chem. Res.*, **21**, 236 (1988)
- S.G.Boxer, C.E.D.Chidsey, M.G.Roelofs. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2674 (1982)
- В.А.Шевелев. *Высокомол. соединения*, **13**А, 2316 (1971)
- H.Tomioka, K.Nakanishi, Y.Izawa. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 465 (1991)
- H.Tomioka, K.Kimoto, H.Murata, Y.Izawa. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 471 (1991)
- M.S.Platz, V.P.Senthilnathan, B.B.Wright, C.W.McCurdy Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6494 (1982)
- E.Ya.Davydov, A.P.Vorotnikov, D.Ya.Toptygin. *Int. J. Polym. Mater.*, **13**, 191 (1990)
- А.П.Воротников, Е.Я.Давыдов, Д.Я.Топтыгин. *Хим. физика*, **6**, 639 (1987)
- Н.М.Эмануэль, В.А.Рогинский, А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **51**, 361 (1982)
- E.Ya.Davydov, A.P.Vorotnikov, G.B.Pariyskii, G.E.Zaikov. *Kinetic Peculiarities of Solid Phase Reactions*. Wiley, Chichester, 1998
- V.P.Senthilnathan, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7367 (1980)
- E.C.Palik, M.S.Platz. *J. Org. Chem.*, **48**, 963 (1983)

52. C.W.Bauschlicher, C.F.Bender, H.F.Shafer. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3072 (1976)
53. А.П.Воротников, Е.Я.Давыдов, Д.Я.Топтыгин. *Высокомол. соединения*, **26Б**, 664 (1984)
54. B.B.Wright, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4175 (1984)
55. B.B.Wright, K.Kanakarajan, M.S.Platz. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3574 (1985)
56. W.Siebrand, T.A.Wildman. *Acc. Chem. Res.*, **19**, 238 (1986)
57. О.Е.Якимченко, Е.Н.Дегтярев. *Химия высоких энергий*, **14**, 239 (1980)
58. В.В.Коршак, А.П.Воротников, Е.Я.Давыдов, М.М.Козырева, А.И.Кириллин, С.Б.Скубина, Д.Я.Топтыгин. *Докл. АН СССР*, **291**, 376 (1986)
59. Я.С.Лебедев. *Кинетика и катализ*, **19**, 1367 (1978)
60. А.П.Воротников, Е.Я.Давыдов, Г.Б.Парийский, Д.Я.Топтыгин. *Хим. физика*, **2**, 818 (1983)
61. А.П.Воротников, Е.Я.Давыдов, Д.Я.Топтыгин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1275 (1985)
62. А.П.Воротников, Е.Я.Давыдов, Д.Я.Топтыгин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1499 (1983)
63. Л.И.Трахтенберг. *Хим. физика*, **14**(8), 96 (1995)
64. В.Л.Ключихин, С.Я.Пшежецкий, Л.И.Трахтенберг. *Докл. АН СССР*, **239**, 879 (1978)
65. В.Л.Ключихин, С.Я.Пшежецкий, Л.И.Трахтенберг. *Высокомол. соединения*, **21А**, 2792 (1979)
66. Е.Я.Давыдов, А.П.Воротников, В.П.Пустошный, Г.Б.Парийский, Г.Е.Заиков. *Высокомол. соединения*, **39Б**, 2059 (1997)
67. E.Ya.Davydov, A.P.Vorotnikov, V.P.Pustoshnyi. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12403 (1996)
68. В.Л.Ключихин, Л.И.Трахтенберг. *Хим. физика*, **2**, 810 (1983)
69. E.Ya.Davydov, A.P.Vorotnikov, V.P.Pustoshnyi, G.E.Zaikov. *Int. J. Polym. Mater.*, **37**, 75 (1997)
70. А.Л.Бучаченко, Р.З.Сагдеев, К.М.Салихов. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*. Наука, Новосибирск, 1978
71. U.E.Steiner, T.Ulrich. *Chem. Rev.*, **89**, 51 (1989)
72. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
73. Р.Н.Мусин, П.В.Счастнев. *Журн. структур. химии*, **17**, 419 (1976)
74. А.Р.Mar'in. In *Polymer Yearbook. Vol. 17*. (Ed. R.P.Pethrick). Harwood Academic Publishers, Amsterdam, 2000. P. 1
75. E.Ya.Davydov, A.P.Vorotnikov, V.P.Pustoshnyi. *Oxid. Commun.*, **18**, 230 (1995)
76. А.П.Воротников, Е.Я.Давыдов. *Хим. физика*, **10**, 1475 (1991)
77. С.Н.Кузина, А.И.Михайлов. *Докл. АН СССР*, **231**, 1395 (1976)
78. A.L.Kovarskii, J.Placek, F.Szocs. *Polymer*, **19**, 1137 (1978)
79. А.М.Вассерман, А.Л.Коварский. *Спиновые метки и зонды*. Наука, Москва, 1986
80. Ф.П.Григорьева, Ю.Я.Готлиб. *Высокомол. соединения*, **10А**, 339 (1968)
81. М.Малинский. *Успехи химии*, **39**, 1511 (1970)
82. A.Silberberg. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **59**, 203 (1975)
83. В.П.Привалко, Ю.Д.Бесклубенко, Ю.С.Липатов, С.С.Демченко, Г.И.Хмеленко. *Высокомол. соединения*, **19А**, 1744 (1977)
84. J.D.McCoy, S.K.Nath, J.G.Curro, R.S.Saunders. *J. Chem. Phys.*, **108**, 3023 (1998)
85. S.K.Nath, J.D.McCoy, J.G.Curro, R.S.Saunders. *J. Chem. Phys.*, **106**, 1950 (1997)
86. Ю.С.Липатов, В.П.Привалко. *Высокомол. соединения*, **15Б**, 749 (1973)
87. R.Varoqui, P.Dejardin. *J. Chem. Phys.*, **66**, 4395 (1977)
88. М.Т.Брык. *Деструкция наполненных полимеров*. Химия, Москва, 1989
89. Е.Я.Давыдов, А.П.Воротников, Д.Я.Топтыгин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2453 (1989)
90. И.Р.Мардалейшили, В.А.Кутыркин, О.Н.Карпухин, В.Н.Анисимов. *Высокомол. соединения*, **21Б**, 834 (1979)
91. Е.Я.Давыдов, В.П.Пустошный, А.П.Воротников, Г.Б.Парийский. *Высокомол. соединения*, **33Б**, 370 (1991)
92. E.Ya.Davydov, V.P.Pustoshnyi, A.P.Vorotnikov, G.B.Pariyskii, G.E.Zaikov. *Int. J. Polym. Mater.*, **16**, 295 (1992)
93. E.Ya.Davydov, V.P.Pustoshnyi, G.B.Pariyskii, G.E.Zaikov. *Int. J. Polym. Mater.*, **39**, 14 (1999)
94. E.Ya.Davydov, V.P.Pustoshnyi, G.B.Pariyskii, G.E.Zaikov. *Int. J. Polym. Mater.*, **46**, 107 (2000)
95. И.С.Гапонова, Е.Я.Давыдов, Г.Г.Макаров, Г.Б.Парийский, В.П.Пустошный. *Высокомол. соединения*, **40А**, 551 (1998)
96. И.В.Худяков, Л.М.Писаренко, А.Б.Гагарина, В.А.Кузьмин, Н.М.Эмануэль. *Докл. АН СССР*, **222**, 1390 (1975)
97. Л.М.Писаренко, В.И.Никулин, А.Б.Гагарина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1237 (1988)
98. Л.М.Писаренко, В.И.Никулин, М.П.Благоразумов, О.Я.Нейланд, Л.Л.Паулиньш. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1525 (1990)
99. E.Ya.Davydov, V.P.Pustoshnyi, A.P.Vorotnikov, L.S.Pustoshnaya, G.B.Pariyskii, G.E.Zaikov. *Int. J. Polym. Mater.*, **39**, 76 (1999)
100. Е.Я.Давыдов, В.П.Пустошный, А.П.Воротников, Л.С.Пустошная, Г.Б.Парийский. *Высокомол. соединения*, **42Б**, 118 (2000)
101. A.Blumen, J.Klafter, G.Zumofen. In *Fractals in Physics*. (Eds L.Pietronero, E.Tosatti). Elsevier, Amsterdam, 1986
102. A.Plonka. *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 411 (1991)
103. A.Plonka, A.Paszkiewicz. *J. Chem. Phys.*, **96**, 1128 (1992)

APPLICATION OF RADICAL CAGE REACTIONS FOR STUDIES OF THE MICROSTRUCTURE OF POLYMERS AND COMPOSITES

E.Ya.Davydov, A.P.Vorotnikov, V.P.Pustoshnyi, G.B.Pariiskii

*N.M.Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117334 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)137–4101*

The potentialities of radical cage reactions as a tool for the investigation of polymer physical structure are considered. The kinetic regularities of reactions of triplet carbenes in the matrix-isolated state and in clusters are analysed to reveal the structural features of the cage surroundings. The possibility of determination of the structural characteristics of filled polymers from kinetic data is discussed.

Bibliography — 103 references.

Received 16th May 2000