

КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ В ПОЛИМЕРАХ. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2020 г. П. П. Левин^{1,2*}, А. Ф. Ефремкин², И. В. Худяков³

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

³Department of Chemistry, Columbia University, New York, NY 10027, USA

*E-mail: levinp@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 23.10.2019;

после доработки 23.10.2019;

принята в печать 20.11.2019

Суммируются результаты исследований кинетики реакции рекомбинации радикалов в “клетке” и объеме полимеров, полученных методом наносекундного лазерного фотолиза. Изучены пленки каучуков (поли(этилен-*co*-бутилен)), дуосно ориентированного полипропилена в зависимости от предварительной термообработки, полистирола, кратона (полистирол-блок-поли(этиленбутилен)-блок-полистирол), силиконов и акрилатов. Путем прямого наблюдения зарегистрировано значительное влияние магнитного поля на кинетику рекомбинации радикалов как в “клетке”, так и в объеме пленок каучуков. Растяжение пленки каучука приводит к существенному замедлению выхода радикалов из “клетки” матрицы и, соответственно, бимолекулярной рекомбинации в объеме (при растяжении в 3 раза оба процесса замедляются в 2 раза). Эффект существенно превышает ожидаемый согласно изменению свободного объема полимера. Увеличение содержания полипропилена в каучуке приводит к увеличению “клеточного” эффекта за счет замедления выхода радикалов в объеме, при этом скорость рекомбинации в объеме возрастает, реакция протекает в ограниченных областях полимерной матрицы. Проведен сравнительный анализ кинетических характеристик в полимерах различных классов.

Ключевые слова: твердые и мягкие полимеры, бензофенон, радикал, триплетное состояние, кинетика, геминальная рекомбинация, рекомбинация в объеме, радикальная пара, кинетические магнитные эффекты.

DOI: 10.31857/S0207401X20060059

Кинетика быстрых фотохимических реакций с участием низкомолекулярных радикалов в полимерах является одним из значимых направлений современных исследований [1–3]. Фотодеградация полимеров часто протекает по свободно-радикальному механизму. Кроме прикладного значения, такие исследования дают также новые знания о наноразмерной структуре полимеров, которая контролирует кинетику и механизм радикальных реакций. В настоящем обзоре суммируются результаты исследований методом наносекундного лазерного фотолиза кинетики быстрых процессов, протекающих при фотолизе бензофенона (В), введенного в качестве кинетического зонда в полимеры различных классов (см. схему 3 в [4]).

Импульсное фотовозбуждение В приводит к образованию реакционно-способного триплетного состояния В (³В), которое отрывает атом во-

дорода от соответствующего полимерного фрагмента матрицы (РН) с образованием триплетной радикальной пары (РП), включающей кетильного радикала ВН· и радикал полимера R· (³[ВН·...R·]). Далее, радикалы РП рекомбинируют в “клетке” с вероятностью k_c , или выходят в объем полимерной матрицы с вероятностью k_{esc} с последующей рекомбинацией в объеме с константой скорости второго порядка k_b . В случае, когда структура полимерной матрицы позволяет радикалам частично выходить из полимерной “клетки” в объем, можно ожидать значительного влияния магнитного поля на кинетику рекомбинации как в “клетке”, так и в объеме полимера вследствие заметного вклада триплет-синглетных переходов в РП за счет магнитного электрон-ядерного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) [3, 4].

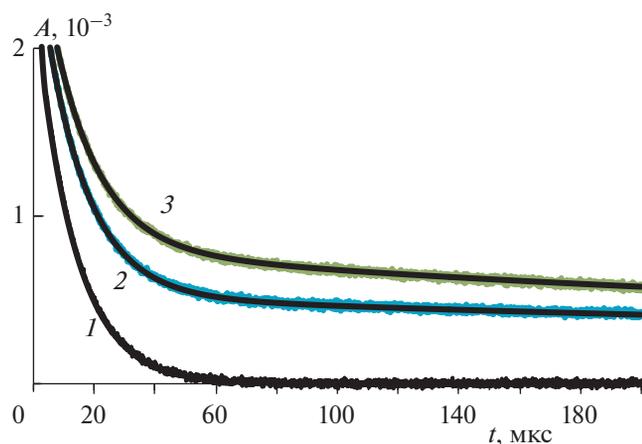


Рис. 1. Кинетические кривые гибели ВН^{\bullet} в полипропилене, измеренная при комнатной температуре методом лазерного фотолиза по поглощению при 545 нм (A) спустя 5 мкс после лазерной вспышки: 1 – ПП после предварительной термообработки при температурах ниже 130°C , 2 – ПП после предварительной термообработки при 135°C , 3 – ПП после предварительной термообработки при 150°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика рекомбинации РП в жестких полимерах

В этом разделе рассмотрены результаты исследования кинетики рекомбинации РП в жестких полимерах, таких как: поливинилхлорид (ПВХ), ряд полиакрилатов различной твердости [5–11], полипропилен (ПП) [12] и сверхтонкие силиконовые пленки [13]. В стеклообразных полимерах структура матрицы существенно ограничивает выход радикалов из “клетки”. Кинетика реакции гибели РП в “клетке” не зависит ни от магнитного поля, ни от наличия в радикалах тяжелых атомов, ускоряющих триplet-синглетные переходы за счет спин-орбитального взаимодействия (СОВ) [8, 9]. Основным фактором, определяющим кинетику, является не спиновая, а молекулярная динамика [8, 9, 14, 15]. При этом часто наблюдается ярко выраженный полихроматический характер кинетики [5–11, 14–17]. Например, в ПВХ начальная стадия характеризуется временем порядка 1 мкс, тогда как есть значительная часть РП, рекомбинирующая в секундном временном диапазоне [5]. Интересно отметить, что вид функции распределения реакционной способности не зависит от температуры. Это указывает на то, что статистика локальной структурной организации сохраняется [7, 8]. Величина средней константы скорости гибели РП в ряду стеклообразных полимеров линейно связана с временем вращательной корреляции нитроксильных радикалов [8].

Последовательное уменьшение жесткости полимера, например в ряду полиуретанаакрилатов, приводит к уменьшению ширины распределения

РП по реакционной способности [11]. В конечном итоге изменяется характер рекомбинации, так как появляется возможность выхода радикалов из полимерной “клетки”. Динамика бимолекулярной рекомбинации в объеме матрицы определяется диффузией и структурными особенностями полимера на микроуровне [11]. Аналогичные изменения кинетики наблюдаются при последовательном увеличении количества пластификаторов, введенных в полимерную матрицу [5, 18].

Особый случай был обнаружен в ПП при исследовании влияния температуры предварительной термообработки на кинетику гибели РП [12]. В необработанном ПП кинетика гибели РП, в отличие от других жестких полимеров, не имела полихроматического характера и удовлетворительно описывалась кинетическим уравнением первого порядка. Все РП рекомбинировали в “клетке” с независимым от внешнего магнитного поля временем около 10 мкс, которое характерно для рекомбинации контактных РП за счет СОВ [19, 20] (рис. 1, кривая 1).

Кинетика реакции практически не изменялась после прогрева ПП до температур вплоть до 130°C с последующим охлаждением до комнатной температуры. Однако при более высоких температурах термообработки появлялись радикалы в объеме полимера, т.е. пороговым образом возрастала константа k_{esc} . Выход радикалов из “клетки” заметно возрастал при наложении внешнего магнитного поля. Исследования структуры ПП методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской дифракции показали, что прогрев ПП до температур выше 130°C приводит к существенному упорядочению кристаллической фазы ПП. Размер кристаллитов возрастает и разброс размеров сужается за счет уменьшения доли мелких кристаллитов, которые и ограничивали выход радикалов из аморфной “клетки”. Вышедшие из “клетки” радикалы рекомбинировали в некоторых ограниченных объемах аморфной фазы (“микрореакторах”), о чем свидетельствовало аномально высокое значение наблюдаемой бимолекулярной константы скорости k_b ([4], схема 3).

Кинетика реакции рекомбинации РП в мягких полимерах серии искусственных каучуков

В мягких полимерах типа искусственных каучуков (серия на основе поли(этилен-*co*-бутиленов) геминальная рекомбинация РП в клетке протекала аналогично наблюдавшейся ранее [10, 21–23] в вязких жидкостях, например, в глицерине [24], и удовлетворительно описывалась экспоненциальным уравнением. На рис. 2 представлен характерный пример быстрой составляющей (геминальная рекомбинация) кинетики гибели РП в пленках искусственных каучуков. Рекомбинация РП в “клет-

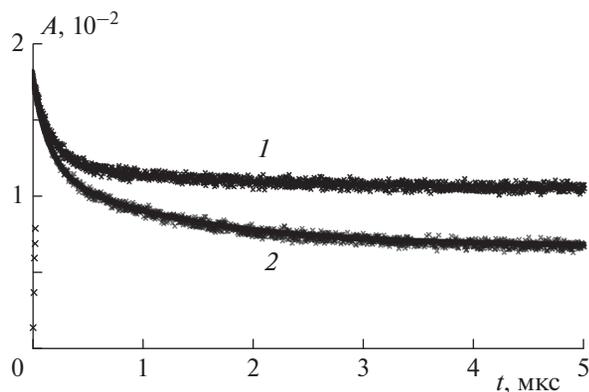


Рис. 2. Кинетические кривые гибели VN^* в каучуке на основе поли(этилен-*co*-бутилена), измеренная при комнатной температуре методом лазерного фотоллиза по поглощению при 545 нм (A) спустя 20 нс после лазерной вспышки в магнитном поле земли (1) и в магнитном поле 0.2 Т (2).

ке” конкурирует с выходом радикалов в объем и характеризуется временами около 1 мкс. Времена выхода радикалов в объем соответствовали вязкости среды около 10 Пз (вязкость глицерина). Наложение внешнего магнитного поля (0.2 Т) приводило к существенному замедлению геминальной рекомбинации и увеличению доли вышедших в объем радикалов, что указывает на значительный вклад S–T-переходов в РП за счет магниточувствительного СТВ (рис. 2). Это свидетельствует о том, что полимерная “клетка” представляет собой в определенном смысле “микрореактор”, в котором радикалы РП имеют возможность выходить на расстояния, превышающие зону обменного взаимодействия, но при этом вероятность вновь оказаться в контакте остается весьма высокой. Таким образом, с точки зрения “клеточного” эффекта каучуки во многом аналогичны таким структурированным средам, как мицеллярные растворы и пористые поверхности [14–17, 19, 20].

Кинетика реакции рекомбинации вышедших в объем радикалов хорошо описывается, как и в гомогенной жидкости, уравнением второго порядка. При этом наблюдаемая константа скорости соответствует вязкости гомогенной жидкости 10 сПз, что на три порядка ниже, чем соответствующая вязкость, оцененная из величины k_{esc} , используя стандартные теоретические представления [24, 25]. Такое несоответствие указывает на структурированный характер полимерной матрицы. Рекомбинация протекает в ограниченных объемах, что приводит к концентрированию, когда наблюдаемый реакционный объем существенно меньше физического объема пленки. Этот вывод подтверждается влиянием добавок ПП на кинетику реакции рекомбинации РП. Введение в пленку каучука ПП приводит с одной стороны – к уменьшению

k_{esc} , практически не оказывая влияния на k_r , но с другой стороны – к увеличению наблюдаемой константы скорости k_b . Структурированный характер каучука проявляется также в необычном эффекте – существенном влиянии растяжения каучуковой пленки на кинетику рекомбинации радикалов [22]. Растяжение пленки каучука приводит к значительному замедлению выхода радикалов из “клетки” матрицы и, соответственно, бимолекулярной рекомбинации в объеме (при растяжении в 3 раза оба процесса замедляются в 2 раза). Эффект существенно превышает ожидаемый согласно изменению свободного объема полимера. Свободный объем при растяжении меняется относительно слабо, но изменение структуры “микрореакторов” при этом весьма значительно.

Таким образом, прямые наблюдения кинетики реакции рекомбинации радикальных пар в полимерных матрицах позволяют получать уникальную информацию о механизме диффузии в ограниченных аморфных областях полимеров на наноразмерном уровне, а также о структурных особенностях полимеров различных классов, которые трудно выявить другими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. // Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
2. Вассерман А.М., Коварский А.Л. // Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
3. Khudyakov I.V., Turro N.J. // Des. Monomers Polym. 2010. // V. 13. P. 487.
4. Khudyakov I.V., Levin P.P., Efremkin A.F. // Coatings. 2019. V. 9(2). P. 111; <https://doi.org/10.3390/coatings9020111>
5. Левин П.П., Кузьмин В.А., Иванов В.Б., Селихов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. Т. 37. № 8. С. 1742.
6. Куценова А.В., Кутыркин В.А., Левин П.П. // Хим. физика. 1989. Т. 8. С. 1388.
7. Куценова А.В., Кутыркин В.А., Левин П.П., Иванов В.Б. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 335.
8. Kutsenova A.V., Levin P.P., Ivanov V.B. // Polym. Sci. B. 2002. V. 44. № 3–4. P. 124.
9. Куценова А.В., Сульtimoва Н.Б., Левин П.П. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 9. С. 65.
10. Levin P.P., Efremkin A.F., Sultimova N.B., Kasparov V.V., Khudyakov I.V. // Photochem. Photobiol. 2014. V. 90. P. 369.
11. Levin P.P., Khudyakov I.V. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 10996.
12. Levin P.P., Efremkin A.F., Krivandin A.V., Lomakin S.M., Shatalova O.V., Khudyakov I.V. // Ibid. 2018. V. 122. № 17. P. 4298.

13. *Levin P.P., Khudyakov I.V.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 570. P. 61.
14. *Levin P.P., Ferreira L.F.V., Costa S.M.B.* // Ibid. 1990. V. 173. № 4. P. 277.
15. *Levin P.P., Ferreira L.F.V., Costa S.M.B.* // Langmuir. 1993. V. 9. № 4. P. 277.
16. *Levin P.P., Ferreira L.F.V., Costa S.M.B.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 4. P. 1267.
17. *Levin P.P., Ferreira L.F.V., Costa S.M.B.* // Chem. Phys. 2001. V. 263. № 2–3. P. 423.
18. *Кузьмин В.А., Левин П.П., Худяков И.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 2. С. 437.
19. *Levin P.P., Kuzmin V.A.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 165. № 4. P. 302.
20. *Levin P.P., Shafirovich V.Y., Kuzmin V.A.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 10044.
21. *Levin P.P., Efremkin A.F., Khudyakov I.V.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2015. V. 14. P. 891.
22. *Levin P.P., Efremkin A.F., Kasparov V.V., Khudyakov I.V.* // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. P. 7484.
23. *Levin P.P., Efremkin A.F., Khudyakov I.V.* // Chem. Phys. 2017. V. 495. P. 23.
24. *Levin P.P., Khudyakov I.V., Kuzmin V.A.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 208.
25. *Khudyakov I.V., Levin P.P., Kuzmin V.A., Dejonge C.R.H.I.* // Int. J. Chem. Kinet. 1979. V. 11. № 4. P. 357.