

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

КИНЕТИКА ИСЧЕЗНОВЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

*З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов,
А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд*

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нами было установлено, что при действии γ -излучения Co^{60} на поливинилхлорид (ПВХ) образуются свободные радикалы [1]. Концентрация первичных радикалов после облучения со временем уменьшается в результате процессов рекомбинации и окисления. Скорости рекомбинации и окисления

радикалов с повышением температуры значительно увеличиваются.

После выхода из печати указанной выше статьи нам стала известна работа Миллера [2], который наблюдал аналогичные явления влияния температуры на скорость уменьшения концентрации радикалов в облученном ПВХ.

В дальнейших наших исследованиях была подробно изучена кинетика уменьшения концентрации радикалов в вакууме при температурах от 70 до 100° по изменению сигнала ЭПР. Предварительно дегазированный порошок ПВХ облучали в вакууме ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.) при 77° К потоком быстрых электро-

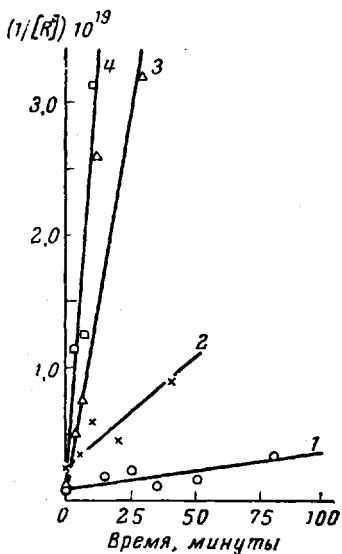
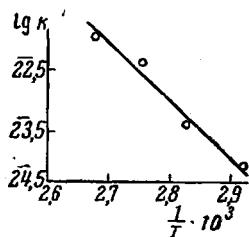


Рис. 1. Зависимость обратной величины концентрации свободных радикалов $1/[R \cdot]$ от времени при различных температурах; $[R \cdot]$ — число парамагнитных частиц в 1 г вещества
1 — 70°, 2 — 80°, 3 — 90°, 4 — 100°

нов с энергией 200 $K_{\text{эв}}$, при плотности тока 0,6 $\mu\text{A}/\text{см}^2$, в течение 10 мин. Облученный порошок в специальной камере в атмосфере чистого сухого азота пересыпали в стеклянную ампулу диаметром 3 мм для измерения ЭПР, откачивали азот и запаивали. Операции пересыпания порошка занимали около 5 мин., в течение которых образцы находились при комнатной температуре, но не подвергались действию воздуха. До измерения запаянные ампулы с образцами хранили в жидком азоте. Измерения ЭПР были сделаны при комнатной температуре. Определение

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции исчезновения радикалов от температуры



концентраций проводили сравнением со стандартными образцами дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) на приборе, описанном в работе [3]. Чувствительность прибора составляла $5 \cdot 10^{12}$ парамагнитных частиц в образце (по ДФПГ). Форма сигнала от образца практически не изменяется при всех температурах.

Результаты определений представлены на рис. 1. Уменьшение концентрации радикалов после облучения подчиняется уравнению второго порядка: зависимость обратной величины концентрации радикалов от времени линейна при различных температурах. Вычисленные константы скорости даны ниже (T — абсолютная температура, k — константа скорости исчезновения радикалов (число парамагнитных частиц $^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{сек}^{-1}$):

Температура, °C	70	80	90	100
$(1/T) \cdot 10^3$	2,92	2,83	2,76	2,68
$k \cdot 10^{22}$	0,06	0,28	2,76	8,04

Зависимость константы скорости реакции исчезновения радикалов от температуры представлена на рис. 2.

Энергия активации рекомбинации радикалов в области от 70 до 100° равна 44 ± 5 ккал/моль. Другими авторами [4] была получена энергия активации реакции рекомбинации, равная 38 ккал/моль. Порядок реакции (второй) и большая величина энергии активации (44 ккал/моль) позволяют предположить, что радикалы исчезают в результате рекомбинации, связанной с перемещением значительных по величине участков макромолекул.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., 2, 891, 1960.
2. A. A. Miller, J. Phys. Chem., 63, 1755, 1959.
3. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, 1, 92, 1959.
4. Z. Kuri, H. Ueda, S. Shida, J. Chem. Phys., 32, 371, 1960.

KINETICS OF THE DISAPPEARANCE OF FREE RADICALS IN IRRADIATED POLYVINYLCHLORIDE

Z. S. Egorova, Yu. M. Malinskii, V. L. Karpov,
A. E. Kalmanson, L. A. Blumenfeld

Summary

The kinetics of decrease in free radical concentration of polyvinylchloride powder in vacuum, irradiated with fast electrons at 70—100° have been determined by following the change in EPR signal. Within these temperature limits the radicals disappear according to second order reaction kinetics. The activation energy of recombination of the radicals is 44 ± 5 kcal/mole.