

**О ГЛУБИНЕ ПРОНИКОВЕНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
В ПРОЦЕССЕ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОЛИМЕРАМИ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

A. M. Дубинская

Атомы водорода взаимодействуют при 100—140° К с полимерами, при этом возникают макрорадикалы [1]. Средние концентрации радикалов составляют 10^{16} — 10^{18} с^{-1} и зависят от величины удельной поверхности образцов. Такая зависимость объясняется образованием радикалов в тонком слое, примыкающем к поверхности образца полимера. Толщина этого слоя, или глубина проникновения атомарного водорода δ , зависит от соотношения скоростей диффузии и реакций атомов водорода. Ранее были сделаны попытки оценить величину δ для некоторых низкомолекулярных соединений. Для пропилена при 77° К глубина проникновения атомов водорода составляет по данным [2] 10^{-4} — 10^{-5} см, а по данным [3] $2 \cdot 10^{-6}$ см. Для тимина и гидротимина была получена величина $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ см [4]. Значение δ для ароматических соединений, в том числе для полистирола, равно 10^{-5} см [5].

Цель данной работы — определить глубину проникновения атомов водорода в некоторые полимеры и измерить локальные концентрации свободно-радикальных продуктов реакций атомарного водорода с полимерами. Для этого были изучены реакции атомов водорода с макромолекулами, нанесенными тонким слоем на инертный носитель с высокой удельной поверхностью — аэросил.

Экспериментальная часть

Атомы водорода генерировали в высокочастотном разряде. Реакции проводили в резонаторе спектрометра ЭПР. Методика проведения и исследования реакций описана ранее [1].

Полиизобутилен (ПИ) — промышленный образец — переосаждали из бензола этанолом; молекулярный вес $M = 250\,000$.

Поливинил acetат (ПВА) высаживали из метанольного лака (производство Кусковского завода) водой.

Полиметилметакрилат (ПММ) получали двукратным переосаждением стружки органического стекла из бензола в метанол; $M = 3\,200\,000$.

Образцы ПИ, ПВА-1, ПВА-2, ПВА-3 и ПВА-4 готовили нанесением полимеров на поверхность аэросила. Для этого 1%-ные растворы полимеров в CCl_4 встряхивали с аэросилом при комнатной температуре в течение 6 час., а затем растворитель уда-

Характеристика образцов полимеров

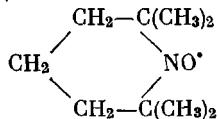
Образец	Способ приготовления	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Аэросил	—	170
ПИ	Полимер нанесен на аэросил	0,15 *
ПВА-1		0,15
ПВА-2		0,45
ПВА-3		0,90
ПВА-4		1,50
ПВА-5	Измельчен в вибромельнице	2
ПММ	Аэрогель	5

* Цифры обозначают количество полимера, нанесенного на аэросил, г/г.

ляли в вакууме. Характеристика образцов дана в таблице. Образец ПВА-5 получен измельчением полимера в вибромельнице при 100—150° К. ПММ приготовлен в виде аэрогеля [1].

Удельную поверхность образцов измеряли хроматографическим методом тепловой десорбции аргона [6].

В качестве эталонов для определения концентрации радикалов служили бензольные растворы стабильного радикала



Ширину индивидуальных линий спектров ЭПР находили при помощи номограмм для алкильных радикалов [7].

Результаты и их обсуждение

Сверхтонкая структура спектров радикалов ЭПР, возникающих под действием атомарного водорода, как правило, плохо разрешена, причем ширина линий спектров зависит от концентрации радикалов. На рис. 1

представлены результаты опытов с ПИ, нанесенным на поверхность аэросила. Количество полимера (0,15 г/г) близко к монослою. В этом образце все макромолекулы имеют возможность прореагировать с атомами водорода, и измеряемые средние концентрации радикалов должны соответствовать истинным.

В верхней части рис. 1 изображены спектры радикалов ЭПР $\sim \text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \sim$, возникающих в ПИ в результате отрыва атомов водорода от основной полимерной цепи. Как видно из рисунка, ширина линий спектра ЭПР растет с увеличением длительности действия атомарного водорода. Рис. 1 отражает зависимость ширины индивидуальной линии дублета от концентрации радикалов, полученных в двух опытах при 123 и 145° К. Предельная концентрация радикалов составляет $(4 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$. Можно предположить, что причина уширения спектров с увеличением концентрации радикалов заключается в диполь-дипольном взаимодействии спинов свободных радикалов, находящихся на близких расстояниях друг от друга. В таком случае локальную концентрацию радикалов можно оценить по уравнению * [8]

$$\Delta H_i = \Delta H_o + 5 \cdot 10^{-20} [R_{\text{лок}}], \quad (1)$$

Рис. 1. Зависимость ширины индивидуальной линии спектра ЭПР радикалов ПИ от концентрации радикалов

Температура реакции 145 (1), 123° К (2). В верхней части рисунка — спектры ЭПР радикалов, возникающих при 145° К. Продолжительность действия атомов Н 40 (а) и 400 сек. (б)

где ΔH_i — ширина индивидуальной линии спектра ЭПР, уширенная диполь-дипольным взаимодействием; ΔH_o — собственная ширина той же линии.

Для спектра радикалов в ПИ при 145° К $\Delta H_i = 17,6$, $\Delta H_o = 15,8$ э и $[R_{\text{лок}}] = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$.

Таким образом в ПИ, нанесенном тонким слоем на аэросил, средняя концентрация радикалов совпадает с локальной. Хорошее совпадение $[R_{\text{ср}}]$ с $[R_{\text{лок}}]$ подтверждает предположение о причине уширения спектров ЭПР, наблюдаемых при действии атомов водорода на полимеры. В та-

* Выражение (1) справедливо в случае пространственного распределения парамагнитных частиц. Для исследуемых образцов значение коэффициента при $[R_{\text{лок}}]$, вероятно, несколько меньше, чем $5 \cdot 10^{-20}$, однако для оценки порядка величины $[R_{\text{лок}}]$ можно воспользоваться уравнением (1).

ком случае, пользуясь уравнением (1), можно найти $[R^{\cdot}_{\text{лок}}]$ для образцов, в которых атомы водорода проникают лишь на глубину слоя полимера δ , принимая, что радикалы распределены в этом слое равномерно. Сопоставив ее с $[R^{\cdot}_{\text{cp}}]$, можно оценить глубину проникновения атомов Н. Это было выполнено для ПММ.

Образец ПММ с удельной поверхностью $5 \text{ м}^2/\text{г}$ подвергали действию атомов водорода при 100° К . В ПММ спектр радикалов представляет собой также дублет с расщеплением $a_H = 21 \text{ э}$ [1]. Ширина линии дублета менялась от $14,9$ до $16,4 \text{ э}$ с увеличением времени реакции от 1 до 40 мин . Отсюда нижняя граница локальной концентрации радикалов $[R^{\cdot}_{\text{лок}}] = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot [R^{\cdot}_{\text{cp}}]$ в образце после действия атомов Н в течение 40 мин . составляла $3 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$.

Количество радикалов в 1 г ПММ равно $[R^{\cdot}_{\text{cp}}] = [R^{\cdot}_{\text{лок}}]S\delta$, отсюда

$$\delta = \frac{[R^{\cdot}_{\text{cp}}]}{[R^{\cdot}_{\text{лок}}]} \cdot \frac{1}{S}, \quad (2)$$

где S — удельная поверхность образца.

После подстановки всех значений в уравнение (2) δ оказывается равной $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

На рис. 2, а представлены кинетические кривые накопления радикалов при 120° К для серии образцов ПВА (таблица). Концентрация атомов водорода во всех опытах была постоянной и равной $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Как видно из рис. 2, а, для образцов с $S \geq 40 \text{ м}^2$ (ПВА-1 — ПВА-3) предельные концентрации радикалов близки к 10^{19} г^{-1} . Для образца ПВА-4 $[R^{\cdot}_{\text{пред}}]$ вдвое, а для ПВА-5 в 50 раз меньше. На рис. 2, б изображена зависимость предельной концентрации радикалов в ПВА от удельной поверхности образцов. Из этих данных была оценена глубина проникновения атомов водорода.

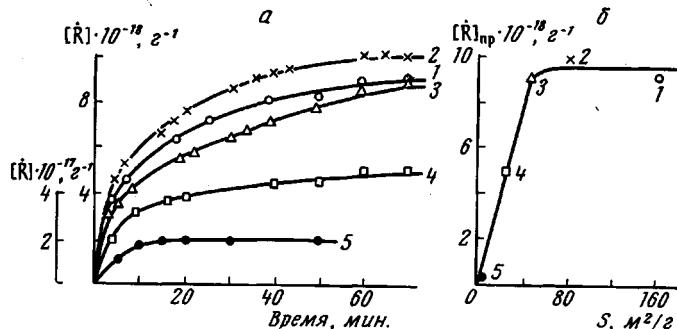


Рис. 2. Результаты опытов по действию атомов водорода на ПВА при 120° К :

а — зависимость концентрации радикалов от времени; б — зависимость предельной концентрации радикалов от удельной поверхности образцов: 1 — ПВА-1, 2 — ПВА-2, 3 — ПВА-3, 4 — ПВА-4, 5 — ПВА-5 (левая ось ординат)

водорода в ПВА. Из рис. 2, б следует, что предельная концентрация радикалов перестает зависеть от удельной поверхности образца при величине $S \geq 40 \text{ м}^2/\text{г}$. Иными словами, при $S \geq 40 \text{ м}^2/\text{г}$ «работает» весь слой нанесенного полимера. Объем этого слоя $1/\rho = S\delta$, где ρ — плотность ПВА = $1,18 \text{ г}/\text{см}^3$. Отсюда $\delta \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

Более низкие значения $[R^{\cdot}_{\text{пред}}]$ (по сравнению с 10^{19} г^{-1}) в образцах ПВА-4 и ПВА-5 объясняются тем, что атомы водорода проникают в этих образцах лишь на определенную глубину, и радикалы расположены в слое полимера толщиной δ . Величину δ можно определить, пользуясь выражением (2), полагая, что локальная концентрация радикалов в этих образ-

цах равна 10^{19} г^{-1} . Итак, $\delta = \frac{[R^{\cdot}_{\text{cp}}]}{[R^{\cdot}_{\text{лок}}]} \cdot \frac{1}{\rho S} = \frac{1}{1,18 \cdot 10^{19}} \frac{[R^{\cdot}_{\text{cp}}]}{S}$.

Для образца ПВА-4 $\delta = 1,3 \cdot 10^{-6}$ см, а для ПВА-5 — $0,9 \cdot 10^{-6}$ см.

Таким образом, глубина проникновения атомарного водорода в ПММ и ПВА, определенная разными способами, составляет величину $(1-2) \cdot 10^{-6}$ см. Локальные концентрации свободных радикалов в этом слое достигают $1-4 \cdot 10^{19}$ г⁻¹.

В заключение приношу глубокую благодарность П. Ю. Бутягину и В. А. Радцигу за интерес к работе и обсуждение ее результатов.

Выводы

При взаимодействии атомов водорода с полиметилметакрилатом и поливинилацетатом ($120-150^\circ$ К) реакции протекают в слое толщиной не более $(1-2) \cdot 10^{-6}$ см. Предельные концентрации радикальных продуктов реакций в этом слое достигают $(1-4) \cdot 10^{19}$ г⁻¹.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Дубинская, Л. И. Душкина, Высокомолек. соед., А14, 1467, 1972.
2. R. Klein, M. D. Scheer, J. Phys. Chem., 62, 1011, 1958.
3. А. Н. Пономарев, Диссертация, 1966.
4. T. Neprkisen, J. Chem. Phys., 50, 4653, 1969.
5. R. B. Ingalls, J. R. Hardy, Canad. J. Chem., 38, 1734, 1960.
6. Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, изд-во «Наука», 1965.
7. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса. Теоретически рассчитанные многокомпонентные симметричные спектры, Изд-во АН СССР, 1962.
8. О. Я. Гринберг, А. Т. Никитаев, К. И. Замараев, Я. С. Лебедев, Ж. структ. химии, 10, 230, 1969.

УДК 541.(64+57)

О ПЕРЕНАПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЯХ В ПОЛИАКРИЛОНИТИРИЛЕ

С. Л. Добрецов

В работах Журкова с сотрудниками при исследовании ИК-спектров нагруженных аморфно-кристаллических полимеров было обнаружено характерное смещение максимума и деформация контура полос поглощения, интерпретированные как ослабление С—С-связей главной цепи под действием нагрузки σ [1—3].

Нами была предпринята попытка обнаружить этот эффект на полиакрилонитриле (ПАН), не принадлежащем, как известно, к типичным кристаллизующимся полимерам [4]. Мы использовали образцы высокомолекулярного полимера ($M \sim 10^6$), который позволяет получить при его термовытяжке значительно большие, по сравнению с обычными, прочности [5].

ИК-спектры нагруженных образцов термовытянутого ПАН снимали по методике, описанной в [3]. Были обнаружены смещение максимума и деформация контура полос поглощения 1352, 1247 и 1071 см⁻¹. Зависимость величины смещения максимума Δν от σ подчинялась выражению $\Delta\nu = a\sigma$.

Наиболее подробно изучено поведение полосы 1352 см⁻¹ (рисунок, а), для которой величина a была максимальной и равнялась 0,1 см⁻¹/кГ/мм². Оценивали максимальные напряжения σ_{макс} на нагруженных связях по значению Δν_{макс}, соответствующему низкочастотному краю деформированной полосы (рисунок, б). При нагружении образца при комнатной темпе-