

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1977

УДК 541.64:532.72

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ И ПОСТУПАТЕЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*Вассерман А. М., Барашкова И. И., Ясина Л. Л.,
Пудов В. С.*

Исследована вращательная и поступательная диффузия стабильного нитроксильного радикала — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида в аморфных полимерах, отличающихся температурой стеклования и строением основной цепи. Для полидиенов — НК, СКС-30, СКС-50, СКС-65 и СКН-40 перегиб на температурной зависимости времени корреляции вращения радикала наблюдается в области температуры стеклования T_c полимера, для бутилкаучука и полизобутилена — при температурах, значительно превышающих T_c . Эти особенности объясняются различной сегментальной подвижностью изученных полимеров. Энергии активации вращения E_v радикала в области низких температур равны 1–3, а в области высоких — 7–12 ккал/моль. Энергии активации поступательной диффузии E_p в интервале температур 20–90° составляют 12–22 ккал/моль и обычно больше, чем E_v . Связь между поступательной и вращательной диффузией описывается соотношением $D_p = \alpha D_v^\beta$. Для полидиенов $\beta = 2,05 \pm 0,16$, $\lg \alpha = -25,5 \pm 1,0$; для бутилкаучука и полизобутилена $\beta = 1,6 \pm 0,1$, $\lg \alpha = -22,6 \pm 0,6$. Соотношение между вращательной и поступательной диффузией радикала в изученных полимерах определяется строением и гибкостью основной полимерной цепи.

Исследование вращательной и поступательной диффузии стабильных радикалов в аморфных полимерах представляет интерес с различных точек зрения. Радикалы широко используются в качестве парамагнитных (спиновых) зондов для исследования молекулярных движений и структуры полимеров [1]. Использование их в этих целях требует выяснения связи между релаксационными характеристиками полимера (сегментальной подвижностью, температурой стеклования T_c и т. д.) и параметрами вращательной диффузии радикала. Кроме того, выяснение соотношения между вращательной и поступательной диффузией позволяет понять механизм движения низкомолекулярных частиц в полимере. Решение этого вопроса существенно при анализе кинетики и механизма химических реакций в полимерах [2].

В работе использовали образцы промышленных каучуков: натуральный каучук (НК, смокед-шифт), дивинилстирольные — СКС-30 и полученные из латексов СКС-50 и СКС-65, дивинилнитрильный — из латекса СКН-40, полизобутилен (ПИБ) и бутилкаучук (БК). Пленки каучуков готовили из раствора полимера с последующим тщательным удалением растворителя или из латексов.

В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, который вводили в полимер из пара. Концентрация радикала в полимере $\sim 10^{17}$ спин/см³. Спектры ЭПР в широком температурном интервале записывали на ЭПР-спектрометрах типа ЭПР-2-ИХФ и Varian-E-4. Точность термостатирования $\pm 1^\circ$.

Вращательная подвижность. Времена корреляции вращательной диффузии τ_c стабильного радикала в полимерах в области «быстрых» движе-

ний ($5 \cdot 10^{-11} < \tau_c < 1 \cdot 10^{-9}$ сек.) рассчитывали по формуле

$$\tau_c = 6,65 \cdot \Delta H_+ \left(\sqrt{\frac{I_+}{I_-}} - 1 \right) \cdot 10^{-10}, \quad (1)$$

где ΔH_+ — ширина компонент спектра, лежащей в слабых полях ($m_N=1$), I_+ и I_- — интенсивности компонент спектра, лежащих в слабых и сильных полях соответственно.

В интервале $1 \cdot 10^{-9} < \tau_c < 5 \cdot 10^{-9}$ сек. значения τ_c определяли следующим образом: по формуле (1) находили эффективные времена корреляции τ_c' , а истинные времена корреляции определяли по зависимости $\tau_c = f(\tau_c')$, приведенной в работе [3]. В интервале $1 \cdot 10^{-9} < \tau_c < 3 \cdot 10^{-8}$ сек. времена корреляции определяли по сдвигу линии спектра, лежащей в слабых полях с использованием параметра κ [3]

$$\kappa = \frac{H(\tau) - H(\tau \rightarrow 0)}{H(\tau \rightarrow \infty) - H(\tau \rightarrow 0)} \quad (12)$$

Здесь $H(\tau)$, $H(\tau \rightarrow 0)$ и $H(\tau \rightarrow \infty)$ — положение максимума первой производной линии спектра, лежащей в низких полях ($m_N=1$) при времени корреляции τ_c , «свободном» ($\tau_c < 10^{-11}$ сек.) и «замороженном» ($\tau_c > 10^{-7}$ сек.) движении радикала. Зависимость параметра κ от времени корреляции приведена в работе [3]. Из работ [3, 4] следует, что параметр κ

Таблица 1

Параметры вращательной диффузии стабильного радикала в полимерах

Поли- мер, №	Цифр полимера	Высокие темпе- ратуры		Низкие темпе- ратуры		$\tau_{\Pi} \cdot 10^8$, сек.	T_{Π} , °C	T_c , °C
		$E_B \pm 0,8$, ккал/моль	$\tau_0 \cdot 10^{16}$, сек.	$E_B \pm 0,4$, ккал/моль	$\tau_0 \cdot 10^{10}$, сек.			
1	НК	6,5	54	2,7	0,3	1,5	-48	-70 [6]; -60 ** [8]
2	СКН-40	9,0	5,6	1,6	4,5	1,0	-3	-32 [6]; -27 ** [8]
3	СКС-65	9,2	6,3	1,4	4,5	0,6	+16	-4 [6]
4	СКС-50	8,7	6,5	1,6	4,0	0,9	-14	-14 [6]
5	СКС-30	7,2	25	1,7	2,2	0,9	-30	-45 [6]
6	ПИБ	10,7	0,25	1,9	1,3	0,4	+10	-71 [7]; -51 ** [8]
7	БК	12,5 *	0,04 *	3 *	0,1 *	—	+20 *	—
		8,0	23	1,9	1,4	0,4	+9	-69 [6]; -51 ** [8]

* По данным работы [5].

** Данные радиотермoluminesценции.

не чувствителен к характеру вращательной диффузии (непрерывная броуновская диффузия или изменение ориентации в результате скачка). Коэффициенты вращательной диффузии рассчитывали по соотношению: $D_v = 1/6 \tau_c$.

На рис. 1 приведены температурные зависимости τ_c в некоторых полимерах в координатах уравнения Аррениуса. Для всех полимеров температурную зависимость τ_c можно представить в виде двух пересекающихся прямых, точка пересечения которых лежит в интервале $0,4 \cdot 10^{-8} < \tau_c < 1,5 \cdot 10^{-8}$ сек. Аналогичные изломы на температурных зависимостях наблюдались в работе [5] при исследовании вращения радикала в ПС, ПИБ и ПЭ.

В табл. 1 приведены времена корреляции τ_{Π} и температуры T_{Π} , соответствующие точке перегиба на аррениусовской зависимости, предэкспоненци-

альные множители τ_0 , энергии активации вращательной диффузии E_b , а также температуры стеклования полимеров T_c .

В области «высоких» температур (выше T_c) энергии активации вращения радикала составляют 7–13 ккал/моль, значения предэкспоненциальных множителей 10^{-15} – 10^{-19} сек. В области «низких» температур энергии активации равны 1–3 ккал/моль, предэкспоненциальные множители 10^{-10} – 10^{-11} сек. Для НК, СКС-30, СКС-50, СКС-65, СКН-40 T_n лежит в области или совпадает с T_c полимера. Для ПИБ и БК температура перегиба лежит существенно выше T_c .

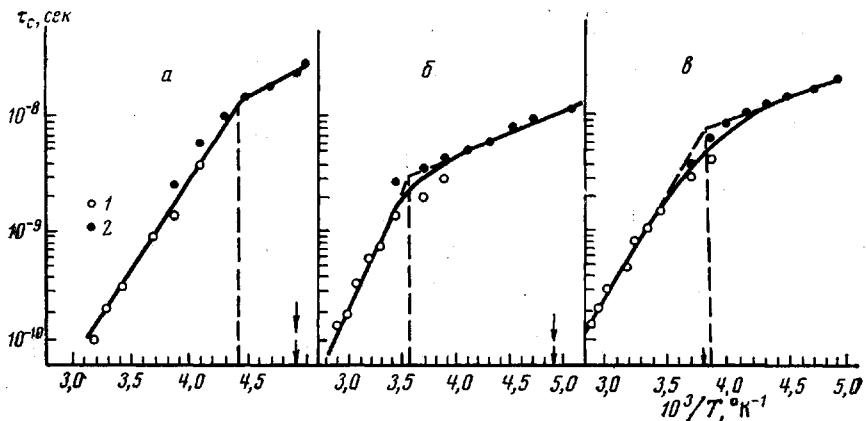


Рис. 1. Температурные зависимости τ_c радикала в НК (a), БК (b) и СКС-50 (c): 1 — рассчитано по формуле (1), 2 — по параметру κ . Стрелками указаны температуры стеклования полимеров

Изломы на аррениусовых зависимостях в области T_c часто наблюдаются при исследовании поступательной диффузии низкомолекулярных частиц в полимерах и связываются с «замораживанием» сегментальной подвижности, которое приводит к изменению температурной зависимости энергии активации диффузии [9].

При температурах выше T_c вращательная подвижность радикала-зонда отражает сегментальную подвижность полимера [1, 5], поэтому тот факт, что в ряде полимеров перегибы на температурных зависимостях τ_c наблюдаются в области T_c представляется естественным.

Сопоставим температурные зависимости τ_c в двух полимерах — НК, в котором перегиб лежит в области T_c и ПИБ, где $T_n > T_c$, с температурной зависимостью сегментальной подвижности в этих полимерах, определенной методами механической и диэлектрической релаксации.

Известно, что T_c НК и ПИБ отличаются незначительно (табл. 1). Низкое значение T_c для ПИБ и, в частности, тот факт, что T_c ПИБ значительно ниже, чем у разветвленного ПЭ и аморфного ПП, вызывает удивление и не нашел в настоящее время разумного объяснения [10]. Коэффициенты поступательной диффузии газов в ПИБ и БК намного меньше, чем в диеновых каучуках, что связывают с меньшей подвижностью сегментов макромолекул этих полимеров: величина кинетического сегмента в ПИБ составляет 20–22 звена, тогда как в НК — только 5 [9].

На рис. 2 приведены температурные зависимости частот, соответствующих максимумам механических и диэлектрических потерь в НК и ПИБ [10] и значений $1/\tau_c$ для вращения радикала-зонда. Зонд движется быстрее, чем сегменты макромолекул, однако при высоких температурах различия частот движений зонда и сегментов лежат в пределах одного порядка, тогда как при низких температурах вблизи T_c они составляют 8–10 порядков.

При температурах значительно выше T_c эффективные энергии активации движения зонда несколько меньше, хотя и близки к энергии активации движения сегментов. При понижении температуры из-за различий энергий активации различия частот движения зонда и сегментов возрастают, и перегиб на температурной зависимости τ_c наблюдается при таких условиях, когда частоты движения сегментов на 2–3 порядка меньше частот движения зонда. По-видимому, при более низких температурах подвижность зонда определяется не сегментальной подвижностью полимера, а изменением объема «полости», в которой локализован радикал. Перегиб

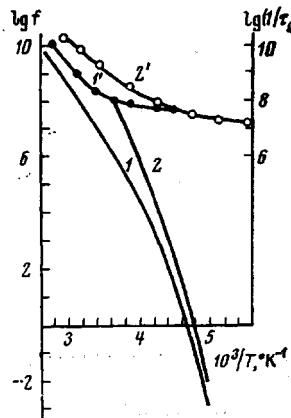


Рис. 2

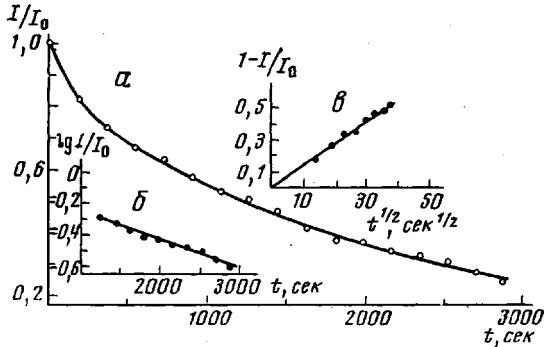


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости частот, соответствующих максимумам диэлектрических и механических потерь (f , цикл/сек) по данным [10] в ПИБ (1) и НК (2) и значений $1/\tau_c$ для зонда в ПИБ (1') и НК (2')

Рис. 3. Кинетическая кривая десорбции радикала (СКН-40, 50°, $l=0,0115$ см) (а) и ее анаморфозы в координатах уравнений (4) (б) и (5) (в)

соответствует определенному «критическому» соотношению частот движения зонда и сегментов, которое для ряда полимеров реализуется в области T_c , а для ПИБ и БК из-за меньшей сегментальной подвижности — при температурах выше T_c .

Поступательная диффузия. Коэффициенты поступательной диффузии D_n стабильного радикала в полимерах определяли сорбционным (десорбционным) методом [9, 11, 12]. Для этого пленки полимера насыщали радикалом в парах, и образцы выдерживали в закрытом сосуде для равномерного распределения радикала по объему образца. Тонкие пленки полимера закрепляли в незапаянных стеклянных ампулах таким образом, чтобы воздухом можно было обдувать обе их стороны. Ампулы с полимером помещали в резонатор ЭПР-спектрометра и обдували потоком воздуха; кинетику десорбции изучали по изменению концентрации радикала в пленке. Температуру образца контролировали термопарой на его поверхности.

Для описания процесса десорбции низкомолекулярных веществ из полимера на начальных стадиях процесса обычно используется уравнение [9, 11, 12]

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_n t}{l^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Здесь q_∞ и q_t — равновесное количество радикала и его количество, десорбированное к моменту времени t , l — толщина пленки. Это уравнение справедливо при $q_t/q_\infty < 0,5$.

При используемых нами концентрациях радикала $\sim 10^{17}$ спин/ см^3 интенсивность сигнала ЭПР прямо пропорциональна его концентрации. Поэтому уравнение (3) можно переписать в виде

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_n t}{l^2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Здесь I_0 и I — интенсивности сигнала ЭПР в начальный момент времени и в момент времени t . При $q_t/q_\infty > 0,5$ процесс десорбции вещества из пленки описывается уравнением [9, 11, 12]

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(- \frac{\pi^2 D_n t}{l^2} \right) \quad (5)$$

Типичная кинетическая кривая десорбции радикала приведена на рис. 3; там же даны ее анаморфозы в координатах уравнений (4) и (5).

Ниже приведены значения коэффициентов диффузии D_n в СКН-40 ($\text{см}^2/\text{сек}$), рассчитанные по уравнениям (4) и (5) при толщине пленки 0,0115 см.

$T, ^\circ\text{C}$	50	55	60	65	70
$D_n \cdot 10^8:$					
по уравнению (4)	0,36	0,66	1,0	1,2	2,1
по уравнению (5)	0,35	0,63	1,15	1,4	2,5

Коэффициенты диффузии, рассчитанные по разным участкам кривой десорбции, удовлетворительно совпадают. Это позволило нам в дальнейшем при определении D_n использовать только уравнение (4).

Для каждого полимера исследовали зависимость коэффициента диффузии от ряда факторов: толщины пленки, начальной концентрации радикала, скорости потока воздуха, обдувающего пленку, и времени прогревания образца в закрытом объеме для равномерного распределения радикала.

Показано, что в изученных пленках ($l=0,01-0,04$ см) значения D_n не зависят от толщины; изменение начальной концентрации радикала в пределах $(1-5) \cdot 10^{17}$ спин/ см^3 также не сказывается на кинетике десорбции (выбирали такие условия — скорость потока воздуха и время прогревания образца, — при которых кинетика десорбции не зависела от этих факторов).

Используемая методика требует введения в полимер небольшого количества радикала ($\sim 10^{17}$ спин/ см^3), которое практически не влияет на его релаксационные характеристики. Кроме того, используемая методика позволяет из одних и тех же спектров определять коэффициенты как поступательной, так и вращательной диффузии. Значения коэффициентов диффузии, определенные изложенным выше способом, были сопоставлены со значениями, определенными независимым методом — по «времени отставания» [9]. Для этого была изготовлена ячейка, в качестве мембранны в которой использовалась пленка каучука. С одной стороны от мембранны вводились пары радикала, с другой — их концентрация анализировалась методом газовой хроматографии. Определяли «время отставания» θ , и коэффициент диффузии рассчитывали по формуле

$$D_n = l^2 / 6\theta \quad (6)$$

Ниже приведено сопоставление коэффициентов диффузии в НК, определенных по десорбции радикала D и по «времени отставания» D_θ ($l=0,04$ см).

$T, ^\circ\text{C}$	30	40	50
$D_\theta \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}$	1,0	1,9	3,4
$D \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}$	0,7	1,1	2,2

Коэффициенты диффузии, определенные по «времени отставания», лишь на 30–40% больше значений, определенных по кинетике десорбции; энер-

Таблица 2

Энергии активации E_{Π} и предэкспоненциальные множители D_{Π}° поступательной диффузии радикала в полимерах

Полимер, №	Интервал температур, °C	$E_{\Pi} \pm 0,8$, ккал/моль	D_{Π}° , см ² /сек
1	20–60	12,8	$8 \cdot 10^1$
2	35–85	18,4	$1,6 \cdot 10^4$
3	50–85	21,6	$4,5 \cdot 10^5$
4	30–85	17,7	$8 \cdot 10^3$
5	30–60	14,4	$4 \cdot 10^2$
6	40–80	17,8	$1,1 \cdot 10^3$
7	50–90	12,3	$2,3 \cdot 10^{-1}$

гии активации, найденные двумя методами, практически совпадают. Такое соответствие результатов, полученных разными методами, следует признать удовлетворительным.

Таким образом, исследование процесса десорбции радикала методом ЭПР можно использовать для определения коэффициентов диффузии радикала в полимерах. Применение этого способа ограничивается, с одной стороны, температурой, при которой становится заметной гибель радикала в результате его реакций с полимером, и с другой — температурой, при которой диффузия протекает слишком медленно. В настоящей работе зна-

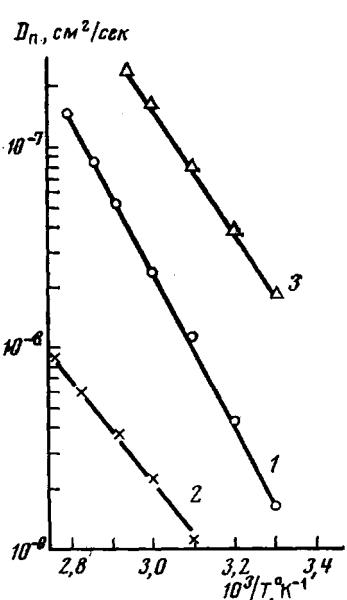


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости D_{Π} в полимерах СКС-50 (1), БК (2), СКС-30 (3)

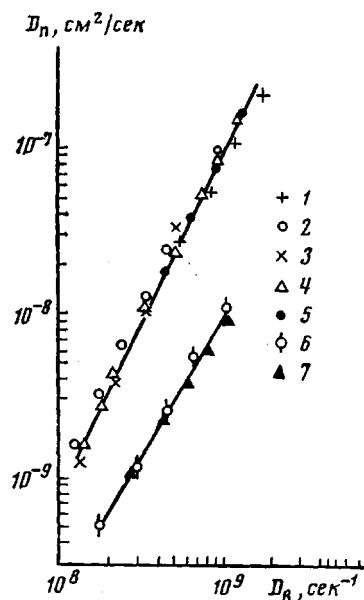


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $D_{\Pi}=f(D_B)$ в логарифмических координатах. Здесь и на рис. 6 1–7 — номера полимеров в табл. 1

чения D_{Π} определяли в интервале 20–90°. Относительная точность определения коэффициентов диффузии составляет 10–15%.

Температурные зависимости D_{Π} в некоторых полимерах приведены на рис. 4. Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей D_{Π}° представлены в табл. 2. Для полимеров, изученных в настоящей работе, энергии активации поступательной диффузии изменяются в пре-

делах 12–22 ккал/моль, и, как правило, больше энергии активации вращательной диффузии.

Температурная зависимость как поступательной, так и вращательной диффузии описывается уравнением Аррениуса, поэтому связь между D_v и D_n можно представить в виде

$$D_n = \alpha D_v^\beta, \quad (7)$$

где $\beta = E_n/E_v$, $\alpha = D_n^0/(D_v^0)^\beta$. На рис. 5 приведена зависимость $\lg D_n$ от $\lg D_v$ для изученных полимеров. Все представленные экспериментальные результаты можно разделить на две группы.

1. Полидиены. Эти полимеры отличаются температурами стеклования, вращательной и поступательной подвижностью радикала-зонда. Однако в координатах $\lg D_n = f(\lg D_v)$ все экспериментальные точки для них укладываются на одну прямую. Значения α и β , рассчитанные методом наименьших квадратов, для НК, СКС-30, СКС-50, СКС-65, СКН-40 равны: $\beta = 2,05 \pm 0,16$, $\lg \alpha = -25,5 \pm 1,0$.

2. БК и ПИБ. Для этих полимеров экспериментальные точки также укладываются на одну прямую в координатах $\lg D_n = f(\lg D_v)$, однако значения α и β иные, чем для полидиенов: $\beta = 1,6 \pm 0,1$; $\lg \alpha = -22,6 \pm 0,6$.

Значения D_n , соответствующие одним и тем же значениям D_v , для полимеров второй группы меньше, чем для полидиенов. По-видимому, различия в соотношениях между D_n и D_v для полидиенов и насыщенных эластомеров определяются различиями в размерах и подвижности кинетических сегментов макромолекул.

Из полученных результатов можно рассчитать величину $n = \tau_{\text{пост}}/\tau_c$ (где $\tau_{\text{пост}} = x^2/6D_n$), которая показывает, сколько раз радикал успевает изменить свою ориентацию за время перемещения на расстояние $x \approx 5 \text{ \AA}$, приблизительно равное его диаметру.

На рис. 6 приведены значения n при разных значениях D_v . В полидиенах при $D_v = 1 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ $n = 250$ – 290 , тогда как при $D_v = 1 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ всего 15–20; n уменьшается при повышении температуры и стремится к предельному значению $n = 1$ – 3 , характерному для движения радикала в низкомолекулярных жидкостях [13]. Для радикала в ПИБ и БК в исследованном температурном интервале n изменяется от 800 до 280. Интересно отметить, что значение n для радикала в ПЭ низкой плотности, рассчитанные по данным работы [14], при температурах 40–80° лежат в интервале 60–80.

Из данных настоящей работы следует вывод, важный для теории химических реакций в твердых полимерах: по крайней мере при температуре выше T_c за время контакта частицы низкомолекулярного вещества успевают много раз изменить свою относительную ориентацию и, следовательно, вращательная подвижность не может лимитировать скорость их химического взаимодействия в полимерах.

Авторы выражают признательность А. Л. Бучаченко за интерес к работе и дискуссию, А. Е. Чалых и В. А. Точину — за обсуждение результатов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1977

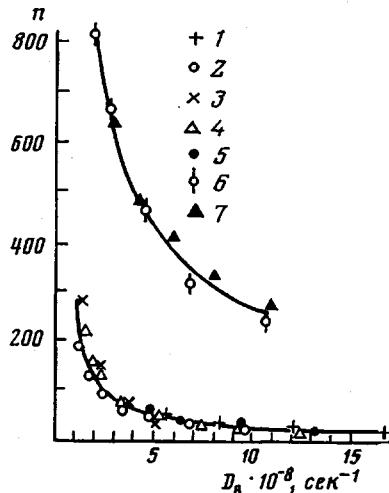


Рис. 6. Зависимость n от D_v

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. L. Бучаченко, A. L. Kovarsкий, A. M. Wasserman*, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 33.
 2. *B. C. Пудов, A. L. Бучаченко*, Успехи химии, 39, 129, 1970.
 3. *A. N. Kuznetsov, A. M. Wasserman, A. U. Volkov, N. N. Korst*, Chem. Phys. Letters, 12, 103, 1971.
 4. *A. N. Kuznetsov, B. Ebert*, Chem. Phys. Letters, 25, 342, 1974.
 5. *B. B. Стрюков, Т. В. Соснина, М. Крайцберг*, Высокомолек. соед., А15, 1397, 1973.
 6. Справочник резинщика, «Химия», 1971.
 7. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
 8. *В. Г. Никольский*, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1966.
 9. *C. A. Рейтлингер*, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
 10. *N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams*, Anelastic and dielectric effects in polymer solids, London — New York — Sydney, 1967.
 11. *J. M. Robertson, T. G. Smith*, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2007, 1967.
 12. *A. E. Чалых*, Докторская диссертация, ИФХ АН СССР, Москва, 1975.
 13. *A. L. Kovarskii, A. M. Wasserman, A. L. Buchachenko*, J. Magn. Res., 7, 225, 1972.
 14. *B. B. Стрюков*, Докл. АН СССР, 179, 641, 1968.
-