

УДК 541(64+15)

О РОЛИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ОБРАЗОВАНИИ
МАКРОРАДИКАЛОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ

Клинишонк Э. Р., Кирюхин В. П., Милинчук В. К.

Рассмотрен процесс образования макрорадикалов при радиолизе полимеров на основе модели свободного объема. При высоких давлениях свободный объем в полимерах уменьшается, что приводит прежде всего к снижению радиационного выхода концевых макрорадикалов, образующихся при разрыве полимерной цепи. В ПТФЭ минимальный объем, необходимый для выхода концевых макрорадикалов из клетки, составляет $\sim 45 \text{ \AA}^3$, а для выхода атомов фтора — $\sim 2 \text{ \AA}^3$. Радиационный выход макрорадикалов уменьшается в полимерах, предварительно обработанных высокими давлениями. Образование в ПТФЭ микропустот приводит к возрастанию радиационного выхода макрорадикалов.

Радиационно-химическая устойчивость полимеров, под которой понимают их способность сохранять те или иные первоначальные свойства, определяется прежде всего электронным строением, а также изотопным составом макромолекул [1, 2]. Кроме того, она зависит от температуры, при которой проводят облучение [3], фазового состояния полимера [4], механических напряжений [5] и других факторов. Однако причины влияния перечисленных факторов до сего времени остаются невыясненными.

Ранее нами было установлено, что существенное влияние на радиационно-химические реакции в полимерах оказывает внешнее давление [6, 7]. Это прежде всего проявляется в уменьшении при высоких давлениях радиационного выхода свободных радикалов. Так, например, в ПТФЭ при давлении 2,7 ГПа выход радикалов снижается в ~ 10 раз. Поэтому воздействие высокими давлениями может оказаться эффективным способом для изучения механизма радиационно-химических реакций в полимерах. В настоящей работе мы использовали высокое давление для выяснения механизма радиолиза ряда полимеров на стадии образования свободных радикалов.

Опыты проводили на полимерах промышленного изготовления, не содержащих стабилизирующих добавок и наполнителей. Высокие давления при 77К получали в замкнутом толстостенном сосуде, который заполняли водой и медленно охлаждали до температуры жидкого азота. Давление внутри сосуда развивалось вследствие фазового перехода вода — лед и достигало величины 0,15 ГПа [8]. Давление до 2,7 ГПа при 300К получали в камере типа поршень — цилиндр [9] и определяли по силе, приложенной к единице площади образца. Трением образца и поршня о стенки цилиндра пренебрегали. Точность определения давления $\pm 0,05 \text{ ГПа}$. Облучали полимеры на γ -источнике ^{60}Co при мощности дозы 700 рад/с. Концентрацию свободных радикалов измеряли при 77К методом ЭПР на радиоспектрометре «Рубин».

В табл. 1 приведены данные о влиянии давления на образование свободных радикалов при γ -облучении ряда полимеров. Видно, что в зависимости от типа полимера и температуры высокие давления могут увеличить или уменьшить количество стабилизирующихся радикалов. При низких

температурах высокие давления, как правило, понижают концентрацию радикалов.

Кинетику накопления макрорадикалов $[R]$ при радиолизе в условиях высоких давлений можно приблизенно описать уравнением

$$\frac{d[R]}{dt} = G(p)I - k_1(p)[R]^2, \quad (1)$$

где $G(p)$ — радиационно-химический выход макрорадикалов при давлении p (p_0 — нормальное давление), I — мощность дозы ионизирующего излучения, $k_1(p)$ — константа скорости рекомбинации макрорадикалов. При

Таблица 1

Влияние высоких давлений на образование свободных радикалов при γ -облучении полимеров

Полимер	Доза, Mrad	$[R]_p/[R]_{p_0}$ ($p=2,5 \text{ ГПа}$, $T=295\text{K}$)	$[R]_p/[R]_{p_0}$ ($p=0,15 \text{ ГПа}$, $T=77\text{K}$)
ПТФЭ	0,2 30,0	0,11 —	0,67 —
ПС ПП	6,0	0,21	—
	5,0	0,25	0,77
	9,0	—	—
ПВХ ПЭ	6,0	0,53	—
	1,0	1,40	1,00
	7,0	—	—
Целлюлоза	2,5	1,10	—
ПВС	2,5	1,40	—
Поликапролактам	3,0	1,40	—
	1,5	—	0,67 *
ПММА	6,0	4,0	—
	3,0	—	1,0 *

* $p=1,0 \text{ ГПа}$. Образцы извлекали из камер высокого давления при 295K на воздухе. Скорость разогрева камеры 5 град/мин.

низких температурах, когда рекомбинация макрорадикалов сильно заторможена ($k_1(p) \ll G(p)I/[R]^2$), влияние высокого давления на концентрацию стабилизирующихся макрорадикалов проявляется только через радиационно-химический выход. В γ -облученных при 77K ПТФЭ, ПП и поликапролактама (ПКЛ)

$$[R]_p/[R]_{p_0} \sim G(p)/G(p_0) < 1,$$

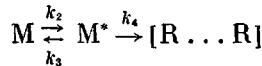
где $[R]_p$ и $[R]_{p_0}$ — концентрации макрорадикалов при высоком и нормальном давлении. При комнатной температуре, когда скорость рекомбинации макрорадикалов сопоставима со скоростью их образования, концентрация стабилизированных радикалов определяется соотношением скоростей образования и рекомбинации

$$[R]_p/[R]_{p_0} \sim \left[\frac{G(p)}{G(p_0)} / \frac{k_1(p)}{k_1(p_0)} \right]^{0,5}$$

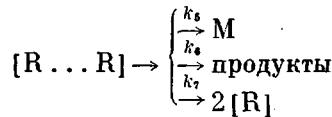
Обычно при высоких давлениях константа скорости рекомбинации макрорадикалов меньше, чем при нормальном [10], т. е. $k_1(p)/k_1(p_0) < 1$. В случае $|\partial G(p)/\partial p| > |\partial k_1(p)/\partial p|$, когда при высоких давлениях радиационный выход макрорадикалов понижается значительно, чем скорость их рекомбинации, $[R]_p/[R]_{p_0} < 1$. Такая закономерность наблюдается для ПТФЭ, ПП и ПВХ. Если высокие давления в большей степени понижают

константу скорости рекомбинации макрорадикалов ($|\partial G(p)/\partial p| < |\partial k_1(p)/\partial p|$), наблюдается увеличение концентрации стабилизированных макрорадикалов — ПММА, ПКА и ПВС.

Рассмотрим механизм влияния высоких давлений на радиационный выход макрорадикалов. В общем случае образование свободных радикалов при радиолизе можно представить следующим образом. При взаимодействии с излучением макромолекула M переходит в активированное состояние M^* с константой скорости k_2 . Из этого состояния она возвращается в исходное состояние (k_3) или распадается на два радикала, находящихся в клетке в виде пары (k_4)



В клетке радикалы могут рекомбинировать с восстановлением исходной макромолекулы (k_5), диспропорционировать с образованием стабильных продуктов (k_6) или выйти из клетки и стабилизоваться (k_7)



Только радикалы, вышедшие из клетки, участвуют в последующих реакциях.

В стационарных условиях ($dM^*/dt=0$, $d[R \dots R]/dt=0$) и в отсутствие рекомбинации радикалов, вышедших из клетки, скорость их накопления описывается следующим выражением:

$$w = \frac{d[R]}{dt} = \frac{2Ik_2k_4k_7}{(k_3+k_4)(k_5+k_6+k_7)} = 2IG_0f, \quad (2)$$

где $G_0 = \frac{k_2k_4}{k_3+k_4}$ — радиационный выход радикальных пар, $f = \frac{k_7}{k_5+k_6+k_7}$ —

вероятность выхода радикалов из клетки.

Для выхода радикалов из клетки необходимо, чтобы вблизи пары радикалов находился микроскопический объем $v > v^*$, где v^* — минимальный объем, при котором вероятность выхода радикалов из клетки $\geq 0,5$ [11]. Вероятность образования объема $P(v)$ зависит от величины термодинамического свободного объема v_f , приходящегося на мономерное звено (молекулу), и определяется следующим выражением [12]:

$$P(v) = \exp \{-\gamma v^*/v_f\}, \quad 0,5 < \gamma < 1 \quad (3)$$

Кроме того, вероятность выхода из клетки зависит от кинетической энергии радикала E , которую он получает при диссоциации связи. Эта энергия необходима для преодоления потенциального барьера при выходе радикала из клетки. Поэтому в общем случае вероятность выхода его из клетки определяется произведением вероятностей

$$f(v_f, E) = P(v)P(E) \quad (4)$$

Рассмотрим влияние свободного объема. Обычно предполагают, что в однородном твердом теле величина свободного объема v_f связана с коэффициентом объемного теплового расширения α_v следующей зависимостью:

$$v_f = \alpha_v T v_m, \quad (5)$$

где v_m — объем мономерного звена (молекулы). Из уравнения Тейта [12]

$$\frac{V - V_0}{V_0} = C \ln \left(1 + \frac{p}{B} \right), \quad (6)$$

где V — объем полимера при давлении p , V_0 — исходный объем при нормальном давлении, C и B — эмпирические коэффициенты, зависящие от температуры, найдем модуль объемного сжатия K при постоянной температуре T

$$K = -V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{p+B}{C} \quad (7)$$

Из эмпирического соотношения между модулем объемного сжатия и коэффициентом объемного теплового расширения [13] $\alpha_v K = \varphi = \text{const}$ находим зависимость свободного объема от давления

$$v_f = \frac{\varphi T v_m C}{p+B} \quad (8)$$

Таким образом, при условии, что G_0 и $P(E)$ не зависят от давления, скорость образования радикалов в зависимости от давления выражается следующим уравнением:

$$w \approx 2IG_0P(E) \exp \left\{ - \left[\frac{\gamma v B}{\varphi T v_m C} + \frac{\gamma v p}{\varphi T v_m C} \right] \right\}$$

или

$$w = IG(p_0) \exp \{ -\gamma vp / \varphi T v_m C \} \quad (9)$$

Справедливость такого рассмотрения процесса образования макрорадикалов можно проверить на примере ПТФЭ, в котором ранее нами была измерена зависимость радиационного выхода пероксидных радикалов от давления [7]. В ПТФЭ срединные макрорадикалы $\sim \text{CF}_2\text{C}'\text{FCF}_2 \sim$ образуются путем разрыва связи C—F (клетку покидает атом фтора), а концевые фторалкильные радикалы $\sim \text{CF}_2\text{C}'\text{F}_2$ — при разрыве связи C—C, и из клетки должен выйти концевой макрорадикал за счет поворота вокруг последней. Срединные и концевые пероксидные макрорадикалы образуются примерно в равном количестве [14]. Зависимость суммарного выхода радикалов в ПТФЭ от давления описывается следующим выражением:

$$G(p) = \frac{G(p_0)}{2} \left\{ \exp \left[- \frac{\gamma v^{C-C} p}{\varphi T v_m C} \right] + \exp \left[- \frac{\gamma v^{C-F} p}{\varphi T v_m C} \right] \right\}, \quad (10)$$

где v^{C-C} и v^{C-F} — микроскопические объемы, необходимые для распада связей C—C и C—F. Очевидно, что $v^{C-C} > v^{C-F}$. При малых давлениях ($p \leq 0,1 \text{ ГПа}$) второй член уравнения (10) близок к единице и тогда

$$G(p) = \frac{G(p_0)}{2} \left\{ \exp \left[- \frac{\gamma v^{C-C} p}{\varphi T v_m C} \right] + 1 \right\} \quad (11)$$

Обработка экспериментальной зависимости выхода радикалов от давления [7] по уравнению (11) при $\gamma=1$, $\varphi=10^2 \text{ н}^2/\text{м}^2 \cdot \text{град}$, $C=0,1$ [13] и $T=300 \text{ К}$ позволяет оценить величину v^{C-C} , равную $40-50 \text{ \AA}^3$, близкую к объему, занимаемому одним мономерным звеном. Поскольку вероятность возникновения такого объема в полимере мала, то мала и вероятность выхода из клетки концевого радикала.

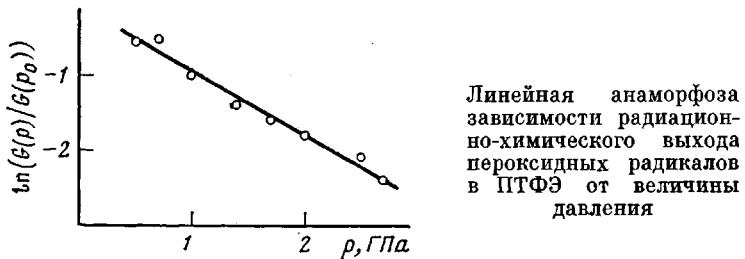
При больших давлениях ($p \geq 0,1 \text{ ГПа}$) можно пренебречь первым членом в уравнении (10), и зависимость выхода радикалов от давления описывается выражением

$$G(p) = \frac{G(p_0)}{2} \exp \left\{ - \frac{\gamma v^{C-F} p}{\varphi T v_m C} \right\} \quad (12)$$

На рисунке приведена линейная анаморфоза экспериментальной зависимости выхода радикалов от давления в ПТФЭ в координатах $\ln G(p) - p$. Видно, что она хорошо описывается уравнением (12). При $\gamma=1$, $\varphi=$

$=10^2 \text{ н/м}^2\cdot\text{град}$, $C=0,1$ [13] и $T=300 \text{ К}$ находим, что объем, необходимый для выхода атома фтора из клетки, составляет $2,1 \text{ \AA}^3$, т. е. близок к ковалентному объему атома фтора ($1,56 \text{ \AA}^3$).

Таким образом, близость экспериментально найденных значений объемов, необходимых для образования концевых и срединных радикалов, и объемов радикалов, выходящих из клетки, свидетельствует об определяющей роли свободного объема при выходе радикалов из клетки. Понижение выхода радикалов обусловлено уменьшением свободного объема с увеличением давления. Можно полагать, что аналогичным образом высокие дав-



ления будут влиять на образование свободных радикалов при распаде других химических связей. Причем величина эффекта в сильной степени будет зависеть от размера меньшего из радикалов, образующихся при распаде связи. Расчет показывает, что давления $\sim 10 \text{ ГПа}$ будут влиять на выход радикалов, образующихся при разрыве даже связи С–Н.

Изменение свободного объема полимеров под действием давления, имеет, как правило, обратимый характер. Равновесное состояние полимера после приложения давления и после его снятия устанавливается в течение длительного времени, зависящего от температуры, величины давления, структуры полимера и других параметров [15]. Вследствие этого в образцах полимеров, достаточно долго выдержанных при высоком давлении, после снятия его величина свободного объема будет медленно стремиться к равновесному значению. Поэтому в полимерах, предварительно обработанных высокими давлениями, может наблюдаться уменьшение выхода радикалов. Экспериментально этот эффект обнаружен на ПП и ПТФЭ. Как видно из табл. 2, величина выхода радикалов зависит как от времени обработки давлением, так и от времени после снятия давления.

Приведенное выше рассмотрение выхода радикалов из клетки было сделано для термодинамического свободного объема, который обусловлен тепловыми флуктуациями пространственного положения атомов и групп. Кроме того, в полимерах имеется свободный объем, обусловленный дефектами структуры полимера. Выявить влияние его на образование радикалов можно путем создания в полимере тем или иным способом дополнительного количества дефектов.

Известно, что в ПТФЭ, содержащем макрорадикалы, при облучении УФ-светом на воздухе протекают цепные фотохимические реакции макрорадикалов, которые приводят к деструкции полимерной цепи и выделению газообразных продуктов [16]. В результате этих реакций в полимере возникают микропустоты — дефекты. Их количество и величина в модифицированном таким образом полимере зависят от исходной концентрации радикалов, т. е. от дозы предварительного облучения.

Радиационные выходы радикалов в образцах модифицированного ПТФЭ заметно увеличиваются. Так, после предварительного γ -облучения до 6 Мрад и последующего уничтожения макрорадикалов путем облучения УФ-светом выход увеличивается в 2,4 раза, до 45 Мрад — в $\sim 4,7$ раза. При концентрации макрорадикалов 10^{17} см^{-3} в 1 см^3 ПТФЭ при модификации образуется $5 \cdot 10^{16}$ полостей размером 10^3 \AA^3 , т. е. объем дефектов составляет 10^{-4} объема полимера. Доля термодинамического свободного объема при 300 К составляет $\sim 0,1$ [15]. Поскольку объем дефекта (полости) больше

объема концевых макрорадикалов, то вблизи дефекта они с большей вероятностью выходят из клетки, хотя свободный объем искусственно созданных дефектов по величине на ~ 2 – 3 порядка меньше термодинамического.

Таким образом, исследования закономерностей образования макрорадикалов при высоких давлениях показали, что существенную роль в процессе распада макромолекулы на радикалы играет свободный объем в полимере. Величина его имеет особое значение в том случае, когда при разрыве химической связи образуются большие radicalные фрагменты макромолекул — концевые макрорадикалы при диссоциации полимерной цепи, при отрыве от макромолекулы боковых групп, например CH_3 . По-видимому,

Таблица 2

Влияние предварительной обработки полимеров давлением (2,5 ГПа) при 300К на образование свободных радикалов при радиолизе

Полимер	Условия эксперимента				[R], отн. ед
	время обработки давлением, час	время после снятия давления, мин	температура γ -облучения	доза, Мрад	
ПП	0	—	77	0,25	1,0
	0,25	1	77	0,25	1,0
	720	1	77	0,25	0,7
	1,25	75	77	0,25	1,0
ПТФЭ	0	—	300	0,30	1,0
	1	1	300	0,30	0,8
	1	100	300	0,30	1,0

свободный объем может иметь значение при молекулярном распаде и внутримолекулярных перегруппировках, если эти процессы сопровождаются изменением первоначального объема макромолекул.

Так как свободный объем растет с температурой [5], то, вероятно, наблюдаемое увеличение радиационного выхода радикалов [3] и молекулярных продуктов радиолиза обусловлено влиянием свободного объема на распад молекул. Так, в углеводородах наблюдается линейная зависимость $\lg G - 1/T$, где G — выход продуктов радиолиза, T — температура [17], что согласуется с полученной нами закономерностью. Замечено влияние фазового состояния полимера [4], циклических и механических нагрузок [5] на радиационный выход радикалов можно также объяснить различной величиной свободного объема в полимерах. Можно полагать, что разброс значений радиационных выходов радикалов в полимерах (например, в ПЭ от 1,6 до 6,4 [18]) также в значительной степени может быть вызван различием в свободных объемах образцов, отличающихся происхождением или обработкой.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Кирюхин, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., A16, 816, 1974.
2. В. Г. Плотников, А. А. Овчинников, Успехи химии, 47, 444, 1978.
3. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
4. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. И. Тупиков, В. И. Цивенко, Высокомолек. соед., 5, 71, 1963.
5. T. Nagatura, N. Kusumoto, M. Takayanagi, J. Polymer. Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2357, 1973.
6. В. П. Кирюхин, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 9, 160, 1975.
7. В. К. Милинчук, В. П. Кирюхин, Э. Р. Клиншпонт, Докл. АН СССР, 227, 149, 1976.

8. Б. Г. Лазарев, Л. С. Кан, Ж. эксперим. и теорет. физики, 14, 439, 1944.
 9. Е. С. Ицкевич, Приборы и техника эксперимента, 1963, № 4, 148.
 10. F. Szöcs, High Temperatures – High Pressures, 9, 511, 1977.
 11. Р. М. Салихов, А. А. Медвинский, В. В. Болдырев, Химия высоких энергий, 1, 381, 1967.
 12. M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1959.
 13. С. Б. Айнбандер, К. И. Алексея, Э. Л. Тюнина, М. Г. Лака, Свойства полимеров при высоких давлениях, «Химия», 1973.
 14. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
 15. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976.
 16. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., Б15, 332, 1973.
 17. T. Gaumau, S. Rappoport, A. Ruf, J. Phys. Chem., 76, 3851, 1972.
 18. М. Даул, В. кн. Радиационная химия макромолекул, под ред. Э. Э. Финкеля, Атомиздат, 1978, стр. 306.
-

ON THE FREE VOLUME EFFECT IN THE FORMATION OF MACRORADICALS AT THE RADIOLYSIS OF POLYMERS

Klinshpont E. R., Ktryukhin V. P., Milinchuk V. K.

Summary

The process of the formation of macroradicals at the radiolysis of polymers has been considered on the basis of the free volume model. The decrease of the free volume at high pressures results in the drop of the radiation yield of end macroradicals formed at the polymer chain rupture. In PTFE the minimum volume necessary for the exit of the end macroradicals from the cage is $\sim 45 \text{ \AA}^3$, while for the exit of fluorine atoms it is equal to $\sim 2 \text{ \AA}^3$. The radiation yield of macroradicals in the polymers preliminary treated by high pressure is decreased. The formation of micropores in PTFE results in enhancing of radiation yield of macroradicals.
