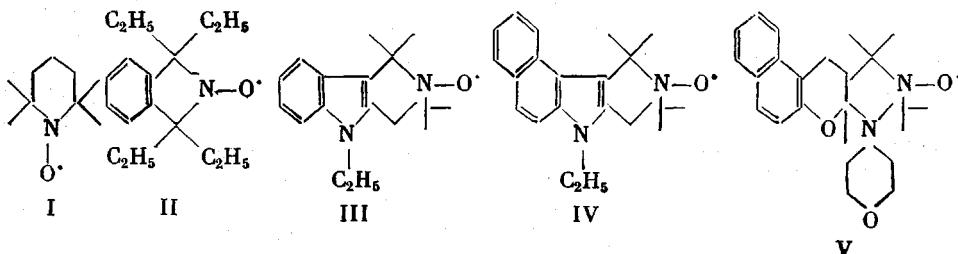


**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ НА ВЗАИМОСВЯЗЬ
ИХ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ И ТРАНСЛЯЦИОННЫХ ДВИЖЕНИЙ
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

Барашкова И. И., Вассерман А. М., Коварский А. Л.

В данной работе установлено, как влияют размеры низкомолекулярных частиц на взаимосвязь их вращательных и трансляционных движений в полимере. В предыдущих работах было показано, что во многих полимерах (натуральном, бутадиенстирольном, нитрильном каучуках, ПП и т. д.) вращение стабильного радикала I происходит быстрее, чем трансляционное перемещение [1, 2]. При повышении температуры или введении растворителя различия между частотами этих движений уменьшаются [3].

Мы исследовали вращательную и трансляционную подвижность стабильных нитроксильных радикалов I–V (жесткие молекулы, в которых почти полностью отсутствует внутреннее вращение) в полиэтилене высокого давления (ПЭВД) (ГОСТ 16337-77, марка 12003-20, $d=0,91$ кг/м³, степень кристалличности $\varphi=55\%$). Синтез радикалов описан в работах [4, 5].



Время корреляции вращения радикалов τ_c и коэффициенты вращательной диффузии $D_{\text{вр}}=1/6\tau_c$ определяли из спектров ЭПР аналогично работе [1]. (В области «медленных» движений при $\tau>10^{-9}$ с время корреляции определяли по параметру χ , а для радикалов III–V, кроме того, по параметру $S=A_{zz}'/A_{zz}$ [6]; используя модель непрерывной броуновской диффузии.) Концентрация радикалов в образцах не превышала 10^{-7} моль/м³.

Коэффициенты поступательной диффузии определяли методом срезов [7]; при этом использовали методику, аналогичную той, которая обычно применяется при определении коэффициентов диффузии радиоактивных (меченых) атомов в металлах и сплавах [8]. На торцевую поверхность образца (цилиндр диаметром $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ м, длиной $10 \cdot 10^{-3}$ м) наносили небольшое количество раствора радикала в эфире (радикалы I, II) или в ацетоне (радикалы III–V). После того как растворитель испарялся, образец в стеклянной запаянной ампуле помещали на 10–20 ч в термостат. Концентрация радикала в срезах толщиной $(1-1,5) \cdot 10^{-4}$ м определяли по интенсивности сигнала ЭПР. Коэффициенты диффузии определяли по уравнению

$$\lg c = \lg \frac{c_0}{2 \sqrt{\pi D_{\text{тр}} t}} - x^2 \frac{\lg c}{4 D_{\text{тр}} t}, \quad (1)$$

где c_0 — начальная концентрация, а c — концентрация диффундирующего вещества на расстоянии x от поверхности в момент времени t . Пример зависимости $\lg c$ от x^2 приведен на рис. 1. Видно, что уравнение (1) удовлетворительно описывает диффузию нитроксильных радикалов в ПЭ.

На температурных зависимостях времени корреляции вращения спиновых зондов в координатах уравнения Аррениуса (рис. 2) в области температур 253–273 К наблюдается перегиб, который вызван, по-видимому, стеклование аморфной фазы полимера [9]. Коэффициенты трансляционной диффузии в интервале температур 293–373 К приведены на рис. 3; энергии активации и предэкспоненциальные множители представлены в таблице.

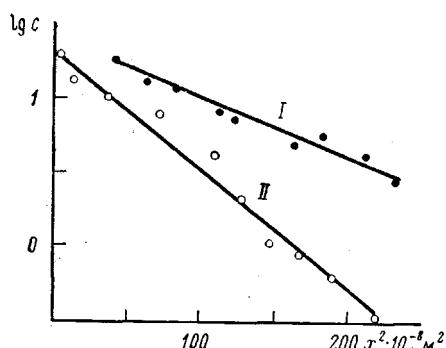


Рис. 1

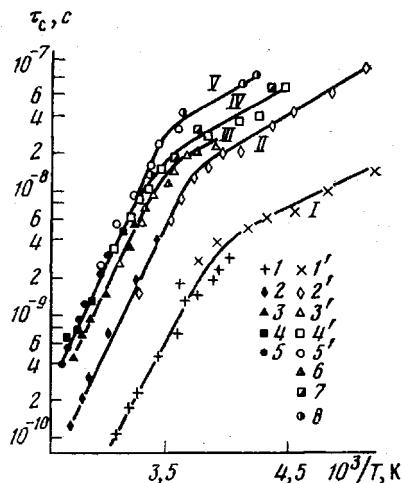


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg c$ от x^2 для радикалов I и II в ПЭВД (333 К, время диффузии $2,5 \cdot 10^4$ с)

Рис. 2. Зависимость t_c от $1/T$ (нумерация кривых соответствует нумерации радикалов в таблице): 1—5 — рассчитано по формуле быстрых движений; 1'—5' — рассчитано по параметру χ ; 6—8 — рассчитано по параметру $S = A_{zz}' / A_{zz}$

Коэффициенты вращательной и трансляционной диффузии уменьшаются при увеличении объема радикала (вращательной сильнее, чем трансляционной, рис. 4). Энергии активации трансляции больше чем вращения и почти не зависят от объема диффундирующих частиц.

При обсуждении экспериментальных результатов по динамике элементарных процессов в жидкости [10] обычно используют уравнения Стокса — Эйнштейна

$$D_{\text{вр}} = \frac{kT}{8\pi\eta a^3} \quad (2)$$

$$D_{\text{тр}} = \frac{kT}{6\pi\eta a}, \quad (3)$$

которые связывают коэффициенты вращательной и трансляционной диффузии с макроскопической вязкостью η и радиусом диффундирующей частицы a . Эти уравнения выведены для диффузии сферы в непрерывной

Энергии активации E и предэкспоненциальные множители D^0
вращательной и трансляционной диффузии радикалов I—V в ПЭВД
(Интервал температур 293—373 К)

Радикал	M	$V_{\text{отн}}^*$	Трансляционная диффузия		Вращательная диффузия	
			$E_{\text{тр}} \pm 6,3$ кДж/моль	$D_{\text{тр}}^0 \cdot 10^4$, $\text{м}^2/\text{с}$	$E_{\text{вр}} \pm 4,8$, кДж/моль	$D_{\text{вр}}^0 \cdot 10^{-14}$, с^{-1}
I	156	1,0	52,0	28,0	36,4	7,9
II	246	1,8	50,5	8,9	39,4	5,7
III	271	1,9	50,5	3,5	40,0	2,5
IV	323	2,5	52,0	4,5	42,0	3,0
V	394	3,0	52,0	4,5	42,0	3,0

* Относительные объемы $V_{\text{отн}}$ радикалов определяли, используя молекулярные модели Стюарта — Бриглеба; радиус радикала I, рассчитанный из данных рентгеноструктурного анализа, равен $\sim 0,45$ нм [10].

среде; предполагается, что вращательное и трансляционное движения скоррелированы и происходят одновременно по единому механизму. Обычно уравнения (2) и (3) выполняются лишь частично: наблюдается прямолинейная зависимость $D_{\text{вр}}$ и $D_{\text{тр}}$ от T/η , однако радиус молекулы, рассчитанный из этих данных, как правило, меньше экспериментального.

Для того чтобы приспособить эти уравнения к описанию экспериментальных результатов, используют понятие микроповязкости: $\eta_{\text{микро}} = f \cdot \eta$, где $f \leq 1$ — поправка на микроповязкость, которая вводится полуэмпирически для каждой пары диффундирующей молекула — растворитель; она

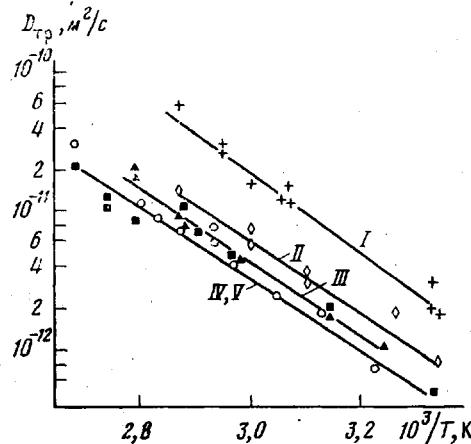


Рис. 3. Зависимость $D_{\text{тр}}$ от $1/T$ (нумерация прямых соответствует нумерации радикалов в таблице)

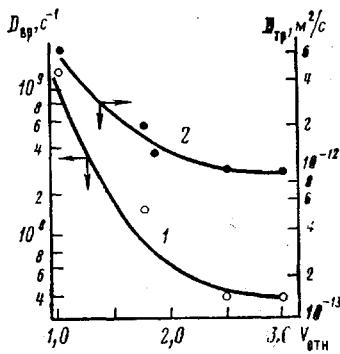


Рис. 4. Зависимость $D_{\text{вр}}$ (1) и $D_{\text{тр}}$ (2) от относительного объема радикалов (313 К)

зависит от соотношения размеров диффундирующей молекулы и молекул растворителя. Значения f для вращательной и трансляционной диффузии отличаются:

для вращательной

$$f_{\text{вр}} = [6(a_L/a) + (1+a_L/a)^{-3}]^{-1} \quad (4)$$

для трансляционной

$$f_{\text{тр}} = 0,16 + 0,4(a/a_L), \quad (5)$$

где a и a_L — радиусы диффундирующей молекулы и молекул растворителя соответственно. При $a=a_L$, $f_{\text{вр}}=0,16$, $f_{\text{тр}}=0,56$. В действительности $f_{\text{вр}} \leq 0,16$ (для бензола, диоксана, циклогексана $f_{\text{вр}}=0,06-0,08$) [11]. С учетом поправки на микроповязкость уравнения (2) — (5) удовлетворительно описывают молекулярную динамику в жидкости. Из этих уравнений следует, что соотношение частот вращательных $v_{\text{вр}}=6D_{\text{вр}}$ и трансляционных $v_{\text{тр}}=6D_{\text{тр}}/a^2$ движений должно зависеть от относительных размеров диффундирующей частицы и молекул окружающей среды: если молекулы растворителя больше или близки по размерам к диффундирующей молекуле, то частоты вращательных движений будут больше, чем трансляционных. С другой стороны, если диффундирующая молекула существенно превосходит по размерам молекулы растворителя (например, макромолекула белка в воде), то $f_{\text{вр}}=f_{\text{тр}}=1,0$, равны своему предельному значению, а частоты вращательных и трансляционных движений должны отличаться незначительно. Зависимость $n=v_{\text{вр}}/v_{\text{тр}}$ от a/a_L , рассчитанная по уравнениям (2) — (5), приведена на рис. 5; значение n показывает, сколько раз частица изменяет ориентацию при перемещении на расстояние, равное ее диаметру.

Сопоставим теоретические значения n с экспериментальными. На рис. 6 приведена зависимость значения n для радикалов I—V в ПЭ от их

относительного объема; она получена с использованием экспериментальных данных, приведенных на рис. 4. Здесь приведены также экспериментальные данные для диффузии радикалов I и V в жидкости — *m*-ксилоле [3]. В обоих случаях наблюдается единая закономерность: с увеличением размеров диффундирующих частиц отношение частот вращательной и трансляционной диффузии уменьшается. Следует иметь в виду, что соотношения (2)–(5) выведены из уравнений классической гидродинамики; они не учитывают молекулярную структуру жидкости и поэтому

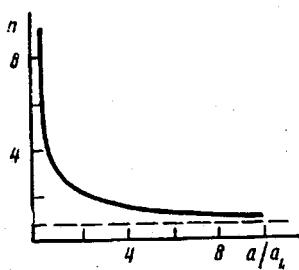


Рис. 5

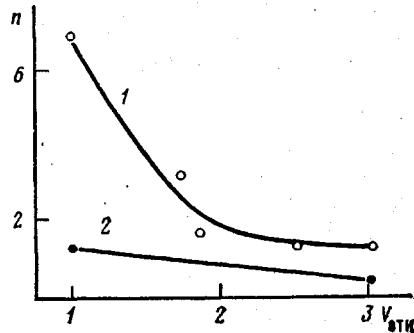


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость n от a/a_L , рассчитанная по формулам (2) – (5); n (штриховая линия), соответствует $f_{tp}=f_{bp}=1$

Рис. 6. Зависимость n от относительного объема радикалов (313 К): 1 – ПЭВД, 2 – *m*-ксилол

в принципе нельзя ожидать, что они количественно будут описывать результаты по молекулярной динамике в жидкости, и тем более в полимере. Важно, однако, что с увеличением размера частицы частоты вращательных и трансляционных движений сближаются; этот результат хорошо согласуется с теорией.

В полимерах выше температуры стеклования в качестве кинетической единицы среды выступает не вся макромолекула, а ее сегмент. Для радикала I (наименьшего из использованных) в ПЭ значения n существенно больше единицы (рис. 6). Можно предположить, что в данном случае размеры кинетических единиц макромолекулы, окружающих радикал, больше, чем его собственные размеры. Для «больших» радикалов IV и V частоты вращательных и трансляционных движений отличаются незначительно; по-видимому, размеры этих радикалов близки к размерам кинетических единиц среды. Отсюда можно оценить размеры кинетических единиц макромолекулы, определяющих движение радикала, они составляют 7–10 мономерных единиц ПЭ.

Итак, для «маленькой» частицы вращательная диффузия в полимере происходит быстрее, чем трансляционная (для вращения подобных частиц нужен меньший флуктуационный объем, чем для трансляционного перемещения [12]). С увеличением объема молекулы связь между вращением и трансляцией (корреляция этих типов движения) становится все более жесткой. Это неудивительно, движение «больших» частиц, размеры которых больше, чем размеры окружающих кинетических единиц, аналогично диффузии в непрерывной среде; для такого движения вращение и трансляция скоррелированы и происходят одновременно по единому механизму. При повышении температуры [1] или введении растворителя [3] частоты вращательных и трансляционных движений сближаются, так как в обоих случаях уменьшаются размеры кинетических сегментов, окружающих радикал.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что взаимосвязь вращательных и трансляционных движений в полимерах оп-

ределяется относительными размерами низкомолекулярной частицы и окружающих кинетических сегментов макромолекул. Ясно, что чем больше частица по сравнению с кинетическими элементами среды, тем больше оснований ожидать, что ее движение описывается соотношениями Стокса — Эйнштейна. При высоких температурах, когда в качестве кинетических единиц выступают небольшие участки полимерной цепи, вращение более жестко связано с трансляцией, чем при низких; в последнем случае, например ниже температуры стеклования полимера, вращение может происходить изолированно, практически независимо от трансляционных перемещений частицы.

Авторы благодарят В. Д. Шолле, В. И. Сускину, А. Б. Шапиро за предоставленные радикалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вассерман А. М., Барашкова И. И., Ясина Л. Л., Пудов В. С.* Вращательная и поступательная диффузия нитроксильного радикала в аморфных полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2083.
2. *Вассерман А. М., Барашкова И. И.* Влияние кристалличности на вращательную и поступательную диффузию спинового зонда в полипропилене.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 820.
3. *Барашкова И. И., Вассерман А. М.* Вращательная и поступательная подвижность спинового зонда в системе полимер — растворитель.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 20, № 11, с. 2540.
4. *Шолле В. Д., Криницкая Л. А., Розанцев Э. Г.* О необычных продуктах окисления некоторых третичных аминов.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1969, № 1, с. 149.
5. *Rozantsev E. G., Dagonneau M., Kagan E. S., Michailov V. I., Sholle V. D.* Synthesis of 3-substituted derivatives of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine: potential new spin labels.— J. Chem. Res., 1979, p. 260.
6. *Кузнецов А. Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
7. *Стрюков В. Б.* О коэффициентах диффузии парамагнитной молекулы.— Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3, с. 641.
8. *Лукьянов В. Б., Бердоносов С. С., Богатырев И. О., Заборенко К. Е., Иоффе Б. З.* Радиоактивные индикаторы в химии. М.: Высшая школа, 1975.
9. *Kovarskii A. L., Plaček J., Szöcs F.* Study of rotational mobiliti of stable nitroxide radicals in solid polymers.— Polimer, 1978, v. 19, p. 1137.
10. *Бучаченко А. Л.* Динамика элементарных процессов в жидкости.— Успехи химии, 1979, т. 48, № 10, с. 1713.
11. Метод спиновых меток / Под ред. Берлинера Л. М.: Мир, 1979, с. 264.
12. IV Всесоюзная конференция по диффузионным явлениям в полимерах (2—4 декабря 1980 г.): Тез. докл.— Звенигород: Химия, 1980.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.V.1980

УДК 541.64:537.7

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДНЫХ ПЛЕНОК, НАПОЛНЕННЫХ САЖЕЙ

*Гуль В. Е., Блинов В. Ф., Вощев В. С.,
Хасанов Б. Г., Березина А. Б.*

В продолжение исследования электрофизических свойств полипиромеллитимидов (ПМИ) [1—3] в данной работе изучали некоторые электрические свойства систем ПМИ — сажа ПМ-30, содержащих различные количества наполнителя.