

УДК 541.64:539.839

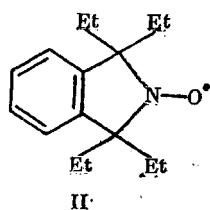
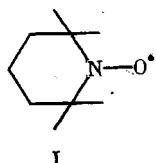
**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ДИНАМИКУ
СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

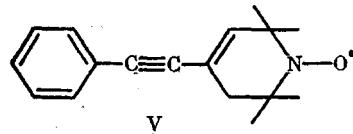
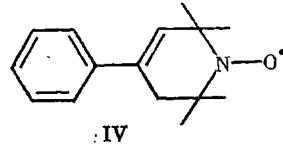
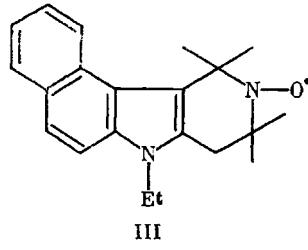
*Барашкова И. И., Дадали А. А., Алиев И. И.,
Жорин В. А., Коварский А. Л., Вассерман А. М.,
Бучаченко А. Л.*

Исследовано влияние давления на вращательную и трансляционную подвижность спиновых зондов (стабильных нитроксильных радикалов) в ПЭ. Определены энергии активации при постоянном давлении и постоянном объеме полимера и активационные объемы вращения и трансляции. Показано, что трансляционная подвижность спиновых зондов определяется главным образом энергией образования флюктуационной дырки. Для вращательной подвижности энергия образования флюктуационной дырки также играет основную роль, однако необходимо учитывать и энергию активации переориентации (при наличии дырки необходимого объема), которая может достигать ~30% от общей энергии активации. Элементарный акт трансляционного перемещения требует большего активационного объема, чем элементарный акт вращения. С увеличением размеров спинового зонда различия в величине активационных объемов вращения и трансляции уменьшаются, поэтому для больших частиц эти движения коррелированы, происходят с близкими частотами, тогда как для маленьких – в значительной степени автономно, независимо.

Важными параметрами динамики низкомолекулярных частиц в полимерах являются активационные объемы и энергетика (при постоянном давлении и постоянном объеме) вращательных и трансляционных движений. Эти характеристики позволяют оценить влияние флюктуационного свободного объема полимера на вращение и трансляцию, сопоставить масштабы этих движений, представить механизм их взаимосвязи. Перечисленные вопросы можно решить при исследовании влияния давления на молекулярную динамику спиновых зондов в полимерах.

В настоящей работе изучено влияние внешнего гидростатического давления на вращение и трансляцию спиновых зондов I–III в ПЭ. Влияние давления на вращательную подвижность спиновых зондов IV–V было исследовано ранее [1].





В работе использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) с $M=150\ 000$.

Для исследования вращательной диффузии спиновые зонды вводили в полимер следующим образом. Небольшое количество раствора стабильного радикала в спирте наносили на поверхность полимера, растворитель удаляли и образец прогревали в запаянной ампуле при 353 К в течение 25–30 ч; этого времени достаточно для распределения радикала в образце. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре

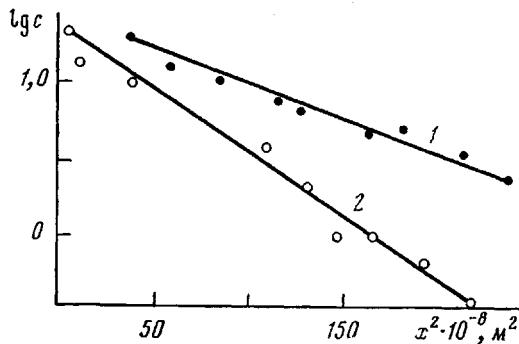


Рис. 1. Зависимость логарифма концентрации спинового зонда c от глубины x его проникновения в образец ПЭНП: 1 – зонд I, 2 – зонд II (время диффузии в образец 7 ч, 333 К)

Х-диапазона (частота модуляции 100 кГц) с камерой высокого давления [1] в интервале температур 293–373 К и давлений до $2,5 \cdot 10^8$ Н/м². Времена корреляции вращения радикалов τ и коэффициенты вращательной диффузии $D_v = 1/\beta\tau$ определяли из спектров ЭПР аналогично методике [2]. Коэффициенты трансляционной диффузии D_t , в интервале температур 293–373 К и давлений до $2,5 \cdot 10^8$ Н/м² определяли методом срезов. На торцевую поверхность цилиндрического образца полимера наносили раствор радикала в спирте, растворитель удаляли и образцы выдерживали в камере высокого давления. Затем тонкие слои полимера ($3 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ м) срезали микротоком или сошлифовывали; количество радикала, оставшееся в образце, определяли по интенсивности сигнала ЭПР. Коэффициенты трансляционной диффузии рассчитывали по уравнению [3]

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

где c_0 и c – начальная концентрация радикала на поверхности полимера и концентрация радикала на расстоянии x от поверхности в момент времени t .

На рис. 1 показан пример зависимости концентрации спинового зонда I от глубины его проникновения в полимер (в координатах уравнения (1)).

Концентрация спиновых зондов в полимере не превышала 10^{-3} – 10^{-4} моль/кг.

В камере высокого давления образцы полимера изолировали от жидкости, передающей гидростатическое давление.

Относительные ошибки определения коэффициентов вращательной диффузии 10%, коэффициентов трансляционной диффузии – 15–20%.

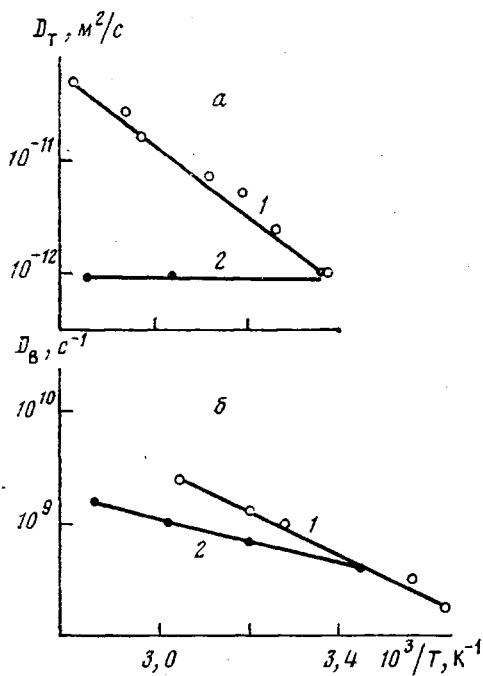


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов трансляционной (а) и вращательной (б) диффузии спинового зонда I в ПЭНП при постоянном давлении (1) и постоянном объеме (2)

при постоянном объеме E_V соотношением [4-7]

$$E_p = E_V + T(\alpha/\beta)v^* \quad (3)$$

Здесь α — изобатический коэффициент термического расширения, β — изотермический коэффициент сжимаемости, v^* — активационный объем, т. е. минимальный свободный объем, требуемый для элементарного акта вращения или трансляции, $T(\alpha/\beta)v^*$ — работа образования активационного объема (флуктуационной дырки), E_V имеет смысл энергии активации элементарного акта при наличии достаточного свободного объема.

Определив энергию активации при постоянном объеме и постоянном давлении, можно оценить роль каждого из факторов (энергии образования дырки и энергии, необходимой для перемещения или переориентации в эту дырку) и сделать вывод о влиянии флуктуационного свободного объема на вращательную и трансляционную подвижность низкомолекулярных частиц.

Таблица 1

Энергии активации E и предэкспоненциальные множители D^0 вращения и трансляции спиновых зондов при постоянном давлении и постоянном объеме в ПЭНП

Радикал	Значения E и D^0							
	вращение				трансляция			
	$D_p^0 \cdot 10^{-4}$, с^{-1}	$E_p \pm 4$, кДж моль	$D_V^0 \cdot 10^{-10}$, с^{-1}	$E_V \pm 4$, кДж моль	$D_p^0 \cdot 10^4$, м^2 с	$E_p \pm 4$, кДж моль	$D_V^0 \cdot 10^{12}$, м^2 с	$E_V \pm 4$, кДж моль
I	26,0	38	18,0	≤ 12	11,0	57	1,0	~ 0
II	6,4	40	2,6	≤ 13	5,6	57	2,7	≤ 4
III	3,1	42	—	—	2,5	56	1,3	≤ 4
IV	1,3	35	4,1	≤ 12	—	—	—	—
V	0,5	35	1,8	≤ 14	—	—	—	—

Энергия активации вращения и трансляции при постоянном давлении и постоянном объеме. В соответствии с дырочной теорией диффузии [4] и теорией абсолютных скоростей реакций [5] элементарный акт перемещения или переориентации требует образования вблизи диффундирующей частицы флюктуации свободного объема (дырки) достаточных размеров. Чтобы произошла диффузия, необходимо затратить энергию на образование дырки и перемещение частицы в эту дырку.

Выражение для коэффициентов вращательной или трансляционной диффузии имеет вид

$$D = K \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger R} \cdot e^{-E_p/RT} \quad (2)$$

где для трансляции $K = e\lambda^2$ (λ — расстояние элементарного диффузационного перемещения), для вращения $K = 1/2$; ΔS^\ddagger — энтропия активации, E_p — энергия активации при постоянном давлении, связанная с энергией активации

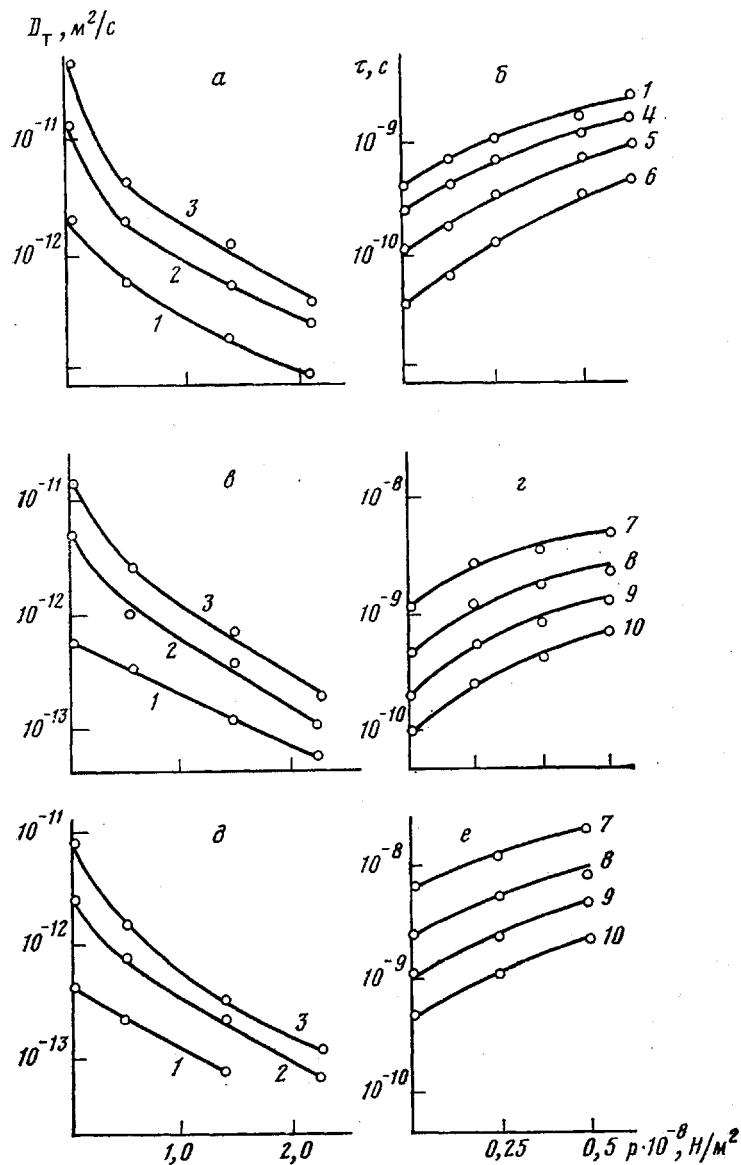


Рис. 3. Зависимости коэффициентов трансляционной диффузии (*a*, *c*, *e*) и времени корреляции вращения спиновых зондов (*b*, *d*, *f*) от давления.
a, *b* – радикал-зонд I; *c*, *d* – II; *e*, *f* – III. Температура 293 (1), 327 (2),
347 (3), 303 (4), 323 (5), 343 (6), 313 (7), 333 (8), 353 (9), 373 К (10)

Примеры температурных зависимостей коэффициентов вращательной и трансляционной диффузии спинового зонда при постоянном объеме и постоянном давлении приведены на рис. 2; энергии активации и предэкспоненциальные множители $(D^0 = K \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^\# / R})$ представлены в табл. 1.

Там же приведены результаты, полученные в работе [1] для вращения радикалов IV и V в ПЭНП. Для определения коэффициентов диффузии при постоянном объеме использовали $p-V-T$ диаграмму для ПЭНП, опубликованную в работе [8].

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что энергия активации трансляционной диффузии при постоянном давлении значительно превосходит энергию активации при постоянном объеме. В рамках дырочной теории диффузии это означает, что трансляционная подвижность низкомолекулярных частиц определяется главным образом энергией, не-

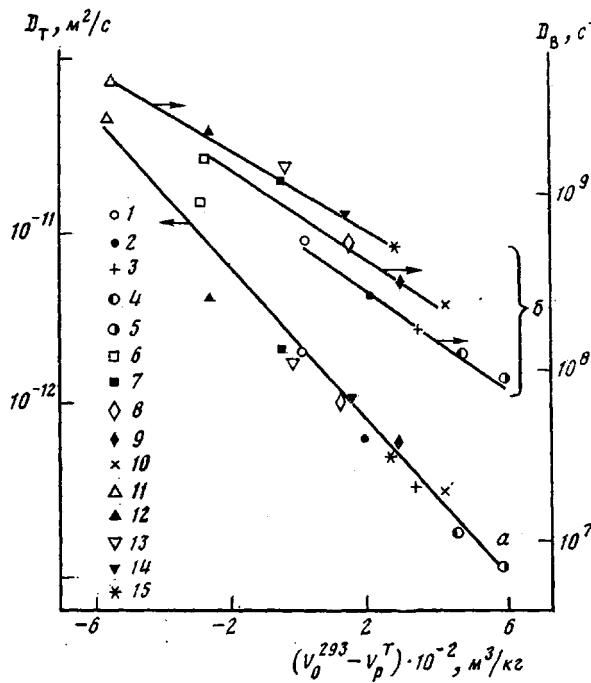


Рис. 4. Зависимость коэффициентов трансляционной (а) и вращательной (б) диффузии спинового зонда I от удельного объема ПЭНП в координатах уравнения (5). $V_0^{293}=1,089 \text{ м}^3/\text{кг}$ — удельный объем ПЭНП при 293 К и нормальном давлении; 2, 7, 12 — $0,5 \cdot 10^8$; 3, 8, 13 — $1 \cdot 10^8$; 4, 9, 14 — $1,5 \cdot 10^8$; 5, 10, 15 — $2,0 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$. Температура 293 (1—5), 323 (6—10) и 343 К (11—15)

обходимой для образования флюктуационной дырки. Этот результат согласуется с представлениями, развитыми в работе [9], согласно которым свободный объем полимера является основным фактором, определяющим трансляционную подвижность низкомолекулярных частиц.

Для вращения спиновых зондов свободный объем полимера также играет основную роль, однако в этом случае существен вклад энергии активации, необходимой для переориентации частицы (при наличии флюктуационной дырки), которая может составлять до $\sim 30\%$ от общей энергии активации.

Рассмотрим, какие именно флюктуации свободного объема необходимы для элементарных актов вращения и трансляции зондов разных размеров.

Объемы активации вращения и трансляции; влияние размеров зонда. В рамках дырочной теории диффузии [4] зависимость коэффициента диффузии от внешнего давления p имеет вид

$$D=D' \exp\left(\frac{v^* p}{RT}\right), \quad (4)$$

где D' — коэффициент диффузии при нормальном внешнем давлении, v^* — активационный объем.

Зависимости коэффициентов трансляционной диффузии и времени корреляции вращения спиновых зондов от давления в координатах уравнения (4) приведены на рис. 3. Как правило, эти зависимости нелинейны, т. е. вращательная и трансляционная диффузия — более сложный процесс, чем это предполагается теорией (аналогичные закономерности наблюдали при исследовании вращения и трансляции в низкомолекулярных жидкостях [10]).

Нелинейность барических зависимостей можно объяснить следующим образом. Уравнение (4) основано на предположении о линейной зависимости энергии активации диффузии от удельного объема жидкости или твердого тела и о линейной зависимости объема от давления [4]. Удель-

ный объем ПЭНП нелинейно связан с давлением [8]; этим объясняется уменьшение производных $\left(\frac{\partial \ln D_t}{\partial p}\right)_t$ и $\left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial p}\right)_t$ с ростом давления.

Зависимость коэффициента диффузии от удельного объема полимер можно представить в виде [4]

$$D = D' \exp \left(\frac{-\chi(V_p - V_0)}{RT} \right), \quad (5)$$

где χ — постоянная при данной температуре величина, D' и V_0 — коэффициент диффузии и удельный объем полимера при нормальном давлении, V_p — удельный объем полимера при давлении p .

Из рис. 4, следует, что для вращательной и трансляционной диффузии спинового зонда уравнение (5) удовлетворительно выполняется, следовательно, нелинейность барических зависимостей (рис. 3) действительно вызвана нелинейностью (особенно при высоких давлениях) зависимости удельного объема полимера от внешнего давления. Необходимо обратить внимание на удовлетворительное совпадение изохорических значений коэффициентов трансляционной диффузии, измеренных при разных давлениях и температурах. Этот результат подтверждает, что свободный объем полимера определяет трансляционную подвижность низкомолекулярных частиц. Изохорические значения коэффициентов вращательной диффузии зависят от температуры сильнее, чем значения коэффициентов трансляционной диффузии.

Величины активационных объемов вращения и трансляции спиновых зондов, рассчитанные из начальных участков барических зависимостей (при давлении до $0,5 \cdot 10^5$ Н/м²), приведены в табл. 2.

Результаты, представленные в табл. 2, показывают следующее.

1. Активационные объемы вращения $(20-70) \cdot 10^{-6}$ м³/моль; они возрастают при увеличении объема спинового зонда, но отношение активационного объема к объему радикала-зонда (v^*/V) отличается незначительно для зондов разных размеров. Аналогичные закономерности наблюдались ранее [1] при исследовании вращения спиновых зондов в ПЭ, натуральном и нитрильном каучуках. Активационные объемы вращения спиновых зондов лишь незначительно отличаются от активационных объемов β -релаксации $(20-50) \cdot 10^{-6}$ м³/моль) и существенно меньше активационных объемов α -релаксации полимера $(150-500) \cdot 10^{-6}$ м³/моль [11]. Этот факт подтверждает сделанный ранее вывод о том, что вращение зонда в полимерах при температуре выше T_c управляемо мелкомасштабной динамикой полимерных цепей [12].

2. Активационные объемы трансляции уменьшаются с увеличением объема спинового зонда. На первый взгляд, этот результат кажется странным. Его, однако, можно объяснить, если предположить, что с увеличением

Таблица 2

Активационные объемы вращения и трансляции спиновых зондов I-III в ПЭНП

T, K	Величины активационных атомов $v^* \cdot 10^{-6}$ (м ³ /моль) для зондов											
	I				II				III			
	v_T^*	v_T^*/V	v_B^*	v_B^*/V	v_T^*	v_T^*/V	v_B^*	v_B^*/V	v_T^*	v_T^*/V	v_B^*	v_B^*/V
293	56	0,52	23	0,22	27	0,45	—	—	29	0,46	—	—
323 *	113	1,10	29	0,28	78	0,50	56	0,36	62	0,31	59	0,30
343 **	132	1,30	36	0,35	110	0,70	55	0,35	110	0,56	73	0,37

* v_T^* определены при 327 K.

** v_T^* определены при 347 K.

Примечание. V — объем молекулы спинового зонда, равный $102 \cdot 10^{-6}$ м³/моль (радикал I), $156 \cdot 10^{-6}$ м³/моль (радикал II) и $198 \cdot 10^{-6}$ м³/моль (радикал III).

объема спинового зонда уменьшается элементарный «шаг» диффузионного перемещения, и для больших зондов скачкообразная крупномасштабная диффузия сменяется непрерывной диффузией с малой амплитудой элементарных смещений.

3. Активационные объемы возрастают с повышением температуры. Аналогичные эффекты наблюдались ранее при исследовании вращения спиновых зондов в полимерах [1], а также при изучении сегментальной подвижности в натуральном каучуке, полизопрене, полихлортифтогените [13–15].

4. Активационные объемы трансляции больше, чем вращения. Этот важный результат показывает, что, как правило, элементарный акт трансляции требует большего флуктуационного свободного объема, чем элементарный акт вращения. С увеличением размеров спинового зонда величины активационных объемов трансляции и вращения сближаются.

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что основным фактором, определяющим трансляционную подвижность спиновых зондов в полимере, является свободный объем полимера. Он важен также и для вращательной подвижности, однако даже при наличии флуктуационной дырки требуется энергия активации переориентации, которая может составлять до 30% от общей энергии активации.

Полученные результаты позволяют объяснить обнаруженные ранее [16] закономерности: элементарные акты вращения и трансляции больших частиц в полимере происходят одновременно, с близкими частотами, тогда как маленьких – в значительной степени автономно, независимо друг от друга, с частотами вращения, значительно превосходящими частоты трансляционных перемещений. Эти особенности вызваны тем, что элементарный акт трансляции требует флуктуационной дырки большего объема, чем элементарный акт вращения, и с увеличением размеров частиц различия в величинах активационных объемов вращения и трансляции уменьшаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dadali A. A., Wasserman A. M., Buchachenko A. L., Irzhak V. I. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 5, p. 525.
2. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. 210 с.
3. Лукьянов В. Б., Бердоносов С. С., Богатырев И. О. Радиоактивные индикаторы в химии. М.: Высшая школа, 1975, с. 327.
4. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, с. 592.
5. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
6. Hwang J. S., Rao K. V. S., Freed J. H. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, № 13, p. 1490.
7. Armstrong R. L., Speight P. A. J. Magn. Res., 1970, v. 2, № 2, p. 141.
8. Hellwege K. H., Knappe W., Lehman P. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1962, B, 183, № 2, S. 110.
9. Чалых А. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975. 437 с.
10. Assink P. A., De Zwaan J., Jonas J. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, № 10, p. 4975.
11. Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. М.: Химия, 1970. 376 с.
12. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М., Коварский А. Л. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 33.
13. Liv N. J., Jonas J. J. Magn. Res., 1975, v. 18, № 4, p. 444.
14. Anderson J. A., Davis D. D., Slichter W. P. Macromolecules, 1969, v. 2, № 2, p. 166.
15. Sasabe H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 12, p. 2413.
16. Барацкова И. И., Коварский А. Л., Вассерман А. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 91.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
17.XII.1981

**INFLUENCE OF PRESSURE ON MOLECULAR DYNAMICS
OF SPIN PROBES IN POLYETHYLENE**

*Barashkova I. I., Dadali A. A., Aliev I. I., Zhorin V. A.,
Kovarskit A. L., Vasserman A. M., Buchachenko A. L.*

S u m m a r y

The influence of pressure on rotational and translational mobility of spin probes (stable nitroxyl radicals) in PE has been studied. The activation energies at constant pressure and constant volume of a polymer as well as the activation volumes of rotation and translation were found. The translational mobility of spin probes was shown to be determined mainly by the energy of formation of the fluctuation hole. For rotational mobility the energy of formation of the fluctuation hole is also essential, but the activation energy of reorientation should be taken into account (its value can attain ~30% of the total activation energy). The elementary act of translational displacement requires more activation volume, than the elementary act of rotation. With increasing of dimensions of the spin probe this difference is decreased, therefore for large particles these motions are correlated and have the close frequencies, while for small particles they proceed independently.