

Наиболее значительное уменьшение подвижности и соответственно величины теплоемкости на один атом происходит при введении в качестве боковой группы предельных циклических и ароматических группировок, как это видно на примере ПВЦГ ($C_v/n_0=17,5$ Дж/моль·град), ПС ($C_v/n_0=17,6$ Дж/моль·град) и ПВН ($C_v/n_0=17,2$ Дж/моль·град) или на примере ПФМА ($C_v/n_0=19,2$ Дж/моль·град) и ПНМА ($C_v/n_0=18,9$ Дж/моль·град).

Присоединение нафтиленовой группы к двум соседним углеродным атомам в цепи полиаценафтилена приводит к резкому понижению подвижности монозвена и к еще большему падению теплоемкости до значения $C_v/n_0=15,1$ Дж/моль·град.

Те же самые закономерности наблюдаются и в группе гетероцепных полимеров, где вновь наибольшей величиной теплоемкости на один атом звена, близкой к значению этой величины для ПЭ, обладает ПЭО — полимер, не содержащий тяжелых боковых привесков.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что введение той или иной группы в различные полимеры приводит практически к одинаковому изменению теплоемкости на атом, как это видно на примере метильной группы или циклических групп. Это обстоятельство может служить дополнительным аргументом в использованию групповых вкладов отдельных атомных групп, составляющих макромолекулярные цепи [4, 5].

Таким образом, проведенные измерения показывают, что метод «усредненных» атомных вкладов, несмотря на известное упрощение, позволяет достаточно убедительно проследить основные черты взаимосвязи химического строения полимера и его теплоемкости и может быть рекомендован для изучения характера изменения теплоемкости при вариации химического строения макромолекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
2. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров/Пер. с англ. и нем. под ред. Годовского Ю. К. М.: Мир, 1972. 238 с.
3. Киппер А. И., Котельников Г. В., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1173.
4. Эскин В. Е., Киппер А. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 12, с. 883.
5. Киппер А. И., Эскин В. Е., Склизкова В. П., Гусинская В. А., Кудрявцев В. В., Котон М. М., Светличный В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 485.
6. Эскин В. Е., Киппер А. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 578.
7. Эскин В. Е., Киппер А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1862.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7.III.1984

УДК 541(127+515+64):539.893

КИНЕТИКА ГИБЕЛИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Анели Дж. Н., Топчиашвили М. И.

В большинстве работ по изучению термической гибели свободных радикалов в облученных полимерах высказывали предположение о том, что лимитирующей стадией гибели радикалов является движение макромолекул, в частности, вращение сегментов полимерной цепи, которое определяет самодиффузию участков цепей. В данном случае величина потен-

Кинетические параметры реакции гибели радикалов в ПВС

Давление, МПА	Значения константы скорости реакции ($k \cdot 10^4$, м ³ /спин·с) при температуре					E , кДж/моль	A_0 , м ³ /спин·с
	70°	80°	90°	100°	110°		
0,1	10	24	77	160	400	84,84	$3,2 \cdot 10^{-13}$
100	7,8	17,5	46,5	89	236	81,80	$1,0 \cdot 10^{-14}$
300	5	12	20	30	61	62,4	$4,0 \cdot 10^{-18}$
500	3,55	7,6	10,9	16,8	44	57,5	$5,0 \cdot 10^{-19}$
600	3,5	6,3	8	11	28	49,36	$7,5 \cdot 10^{-20}$
900	2,5	4,5	6,1	8	18	28,20	$1,0 \cdot 10^{-20}$
1200	2,5	3,8	4,9	5,1	11	42,16	$1,2 \cdot 10^{-21}$

Примечание. $\Delta V_1 \cdot 10^6 = 8,6$ (70°); 10,5 (80°); 17,4 (90°); 20,8 (100°) и 22,8 (110°).

циального барьера вращения играет роль энергии активации, обусловленной не молекулярной, а надмолекулярной структурой [1].

Для качественной проверки моделей термической гибели радикалов и установления взаимосвязи молекулярных движений и кинетики гибели радикалов большое значение имеет проведение экспериментов не только при различных температурах, но и при различных давлениях. К настоящему времени существует несколько работ по исследованию термической гибели радикалов в полимерах с учетом внешнего давления, в которых сообщается об ингибирующем эффекте давления в процессе рекомбинации радикалов в некоторых облученных полимерах [2].

Предлагаемая работа посвящена изучению характера кинетики реакции гибели радикалов в полимерной матрице при высоких давлениях.

В качестве объекта исследования использовали поливиниловый спирт промышленного изготовления в виде мелкозернистого порошка. Эксперимент проводили в специально сконструированной ячейке высокого давления типа поршень – цилиндр [3]. В канал цилиндра помещали образцы ПВС в виде спрессованных таблеток, предварительно облученных γ -лучами на источнике ^{60}Co (доза 6 Мрад, мощность дозы 0,6 Мрад/ч) при комнатной температуре и нормальном давлении. Как показали опыты, давление в ячейке до и после проведения опытов практически не менялось. Образцы, скатые в ячейке до выбранного значения давления, подвергали нагреванию в термостате при установленной температуре в течение определенного времени. После извлечения ячейки из термостата, быстрого охлаждения до комнатной температуры и разборки, из цилиндра доставали образцы и переносили в резонатор ЭПР спектрометра РЭ-1306 для регистрации спектров ЭПР при комнатной температуре. Опыты по ЭПР-спектроскопии и обработка экспериментальных данных проводились по стандартной методике.

Спектр ЭПР γ -облученного ПВС совпадает с известным из литературы [4]. Он представляет собой триплет с соотношением интенсивностей компонентов 1 : 3 : 1 (вставка рис. 1), образующегося вследствие сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с β -протонами метиленовых групп в радикале $\sim\text{CH}_2-\overset{\downarrow}{\text{C}}-\text{CH}_2\sim$. Форма спектра ЭПР облученных об-

он

разцов ПВС до и после прогревания практически не меняется. При этом изменяется лишь общая интенсивность линии, которая с увеличением температуры прогревания уменьшается. Контрольные опыты показали, что атмосферный кислород не влияет на спектры ЭПР как в процессе облучения, так и при нагревании полимера в присутствии воздуха.

Временная зависимость концентрации свободных радикалов в полимере при данных температуре и давлении хорошо описывается кинетическим уравнением второго порядка

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} = kt, \quad (1)$$

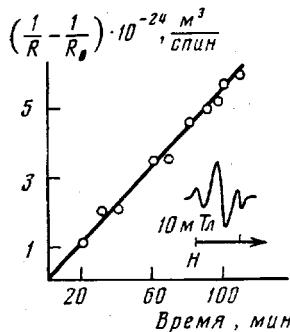


Рис. 1

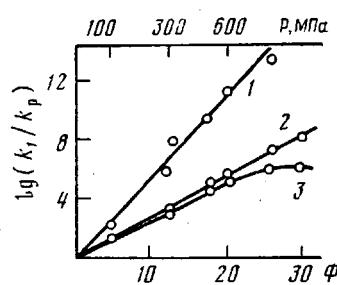


Рис. 2

Рис. 1. Временная зависимость концентрации свободных радикалов при 70° и атмосферном давлении. На вставке — спектр ЭПР γ -облученного при комнатной температуре ПВС

Рис. 2. Барическая зависимость константы скорости гибели радикалов при 70° (1), 80° (2) и 110° (3)

где R и R_0 — концентрации радикалов через промежуток времени t и в начале опыта.

По наклону прямых, построенных по формуле (1) в координатах $(1/R - 1/R_0) - t$ (рис. 1), были определены значения константы скорости гибели радикалов k при определенных температуре и давлении. А по температурной зависимости k (при каждом давлении) в аррениусовых координатах вычислены энергии активации E реакции гибели радикалов, а также величины преэкспонент A_0 (таблица). До сих пор не было уравнений, описывающих влияние давления на скорость твердофазных реакций. Мы попытались применить для этой цели уравнение для жидкофазных реакций [5]

$$\lg \frac{k_p}{k_1} = -\frac{\Delta V_1}{T} \Phi, \quad (2)$$

где k_p и k_1 соответственно константы скорости реакции под давлением P и при атмосферном давлении, ΔV_1 — объемный эффект активации при атмосферном давлении, T — температура, а

$$\Phi = \frac{1}{2,3R} \cdot \frac{P}{(1 + 9,2 \cdot 10^{-5} P)}$$

Как видно из рис. 2, кривые в координатах $\lg \frac{k_1}{k_p} - \Phi$ хорошо спрямляются в интервале до $(6-7) \cdot 10^2$ МПа. Это дает основание использовать уравнение (2) для расчета активационного объема при различных температурах. Величины ΔV_1 даны в таблице.

Зависимость ΔV_1 от температуры (рис. 3) оказалась в примененном интервале температур линейной

$$\Delta V_1 = \Delta V_0 + \alpha T, \quad (3)$$

где

$$\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \text{а} \quad \Delta V_0 = \Delta V_1 \text{ при } T=0.$$

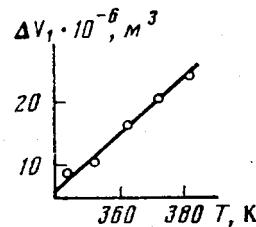


Рис. 3. Температурная зависимость активационного объема

Таким образом, можно предположить, что уравнения (2) и (3) оказываются применимыми для описания кинетики бимолекулярной реакции рекомбинации радикалов в полимерах. Не исключена возможность, их использования для описания различных химических реакций в твердой фазе вообще.

Из таблицы видно, что константы скорости гибели радикалов уменьшаются с увеличением давления. Этот факт, по-видимому, можно объяснить с точки зрения влияния высоких давлений на диффузионные процессы. Согласно работе [1] гибель радикалов в облученных полимерах — диффузионно-контролируемый процесс. Поэтому, вероятно, можно использовать известную формулу Смолуховского для константы скорости реакции в конденсированной фазе

$$k = \frac{4\pi N d}{1000} (D_A + D_B), \quad (4)$$

где N — число Лошмита, d — расстояние, необходимое для реакции реагентов A и B , D_A и D_B — соответствующие коэффициенты диффузии.

Так как в нашем случае $D_A = D_B = D$, то уравнение (4) примет вид

$$k = \frac{8\pi N d D}{1000}$$

С увеличением давления коэффициент диффузии D уменьшается и, таким образом, приводит к уменьшению величины k , что и наблюдается в опыте.

С точки зрения эффекта высокого давления в диффузии можно объяснить также уменьшение энергии активации гибели радикалов с увеличением давления. Как известно, диффузия непосредственно зависит от степени сжатия твердого тела, а сжимаемость твердых тел с увеличением давления отклоняется от прямолинейной зависимости и запределяется [6]. Следовательно, с повышением давления коэффициент диффузии должен уменьшаться, что равносильно уменьшению энергии активации диффузии.

Согласно известной модели гибели радикалов в твердых телах [1] с повышением давления в полимерах, несмотря на уменьшение межмолекулярного расстояния, увеличивается пространственная затрудненность вращения молекулярных сегментов, что приводит к замедлению реакции гибели радикалов.

Активационные объемы рассматриваемых реакций при всех температурах положительны, что согласуется с уменьшением скорости диффузии с ростом давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милинчук В. К., Клинишонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы, М.: Химия, с. 1981, с. 177.
2. Socz F. J. Polymer Sci., 1977, v. 15, № 11, p. 1983.
3. Анели Д. Н., Шаховская Г. П. Химия высоких энергий, 1978, № 4, с. 397.
4. Бутягин П. Ю., Дубинская А. М., Радциг В. А. Успехи химии, 1969, т. 38, № 4, с. 593.
5. Эльянов Б. С., Гоникберг М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 5, с. 1044.
6. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. М.: ОГИЗ, 1935, с. 251.

Грузинский научно-исследовательский
институт энергетики и гидротехнических
сооружений

Поступила в редакцию
11.III.1984