

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIX

1987

№ 8

УДК 541.64:543.422.27:546.21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ОБМЕНА КИСЛОРОДА И НИТРОКСИЛА В ПОЛИОЛЕФИНАХ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОГО НАСЫЩЕНИЯ СПЕКТРОВ ЭПР

Крисюк Б. Э., Юданова Е. И., Куликов А. В., Попов А. А.

Методом непрерывного насыщения ЭПР-спектров спиновых зондов при 290–373 К измерены константы скоростей спинового обмена нитроксильных радикалов и кислорода в ориентированных и изотропных образцах ПП, ПЭВП и ПЭНП. По этим величинам рассчитаны значения кислородопроницаемости. В случае изотропных образцов они близки к литературным значениям, а при ориентации уменьшаются в 1,5–2,5 раза.

Многие химические реакции с участием кислорода в полимерах протекают в диффузионном режиме, например окисление алкильных радикалов в пероксидные. Константа скорости такой реакции зависит от частоты столкновений реакционного центра с кислородом, которая определяется произведением коэффициентов растворимости s и диффузии D_{O_2} . Для изучения кислородопроницаемости sD изотропных полимерных пленок используются традиционные методы [1], для ориентированных полимеров пригодные меньше в силу высокой дефектности таких образцов. В настоящей работе использовали для определения sD новый метод [2]. С его помощью из кривых насыщения спектров ЭПР введенных в полимер нитроксильных радикалов $>NO$ определяли величину sk_e (k_e — константа спинового обмена O_2 и $>NO$), пропорциональную sD .

В работе использовали ПП с широким и узким ММР, ПЭВП и ПЭНП в виде пленок. Ориентацию осуществляли вытяжкой в термокамере прибора «Instron». Характеристики полимеров и условия приготовления образцов приведены в табл. 1. В качестве зонда использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-ацетамидпиперидин-1-оксил, который вводили в готовые образцы из бензольных растворов при 20°. В течение 7–10 дней бензол медленно испаряли из открытых ампул, затем образцы вакуумировали 4 ч при 243 К и 1 ч при 353 К. Концентрация $>NO$ составляла 10^{-4} моль/кг. При таких концентрациях можно пренебречь вкладом дипольного и обменного взаимодействия $>NO$ в ширину линий ЭПР. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-3 «Сибирь» с клистроном мощностью 600 мВт и частотой модуляции магнитного поля 20 кГц. Температуру образца в резонаторе стабилизировали потоком воздуха и контролировали медно-константановой термопарой. Из кривых насыщения спектров ЭПР (зависимость амплитуды центральной компоненты спектра $>NO$ от напряженности СВЧ поля H_1) определяли значение H_1^* (величина H_1 на половине высоты кривой) (рис. 1). Значение времени корреляции вращения $>NO$ τ_c определяли стандартными методами [3]. Ширину линии ΔH_p измеряли, как и τ_c , в отсутствие насыщения. Результаты этих измерений для некоторых образцов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики полимеров и условия приготовления образцов

Полимер	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	Температура, К		Скорость вытяжки, мм/мин
			прессования	вытяжки	
ПП-1	380	130	470	353	10
ПП-2	307	15	470	353	10
ПЭВП	92	8	445	333	10
ПЭНП	215	24	410	295	10

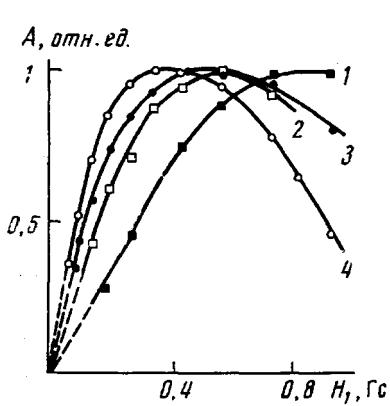


Рис. 1

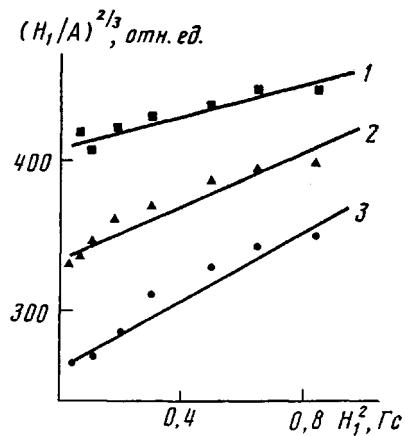


Рис. 2

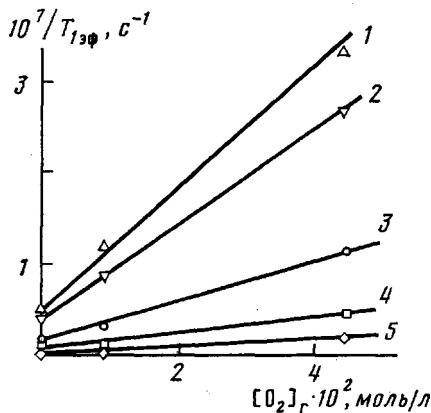


Рис. 3

Линия ЭПР спектра $>\text{NO}$ представляет собой свертку индивидуальной лоренцевой линии (ширины ΔH_L) и гауссовой линии (ширины ΔH_G), обусловленной неразрешенной сверхтонкой структурой от протонов пищевидного кольца. В работе [2] показано, что вплоть до $\Delta H_p \sim 4$ Гц величина ΔH_G не изменяется. При $4 < \Delta H_p < 9$ Гц провели анализ формы центральной компоненты спектра $>\text{NO}$ по методу [4]. Оказалось, что форма линии при этом практически лоренцева, т. е. $\Delta H_G \ll \Delta H_L$. Поэтому в дальнейшем в расчетах считали, что $\Delta H_G = 1,14$ Гц [2, 5] и не зависит от

Рис. 1. Кривые насыщения спектров ЭПР в ПЭВП $\lambda=10$ при 290 (1, 2) и 373 K (3, 4) в атмосфере аргона (1, 3) и кислорода (2, 4) при атмосферном давлении

Рис. 2. Линейные анаморфозы для зависимости амплитуды линии в ПЭВП $\lambda=10$ в O_2 от напряженности СВЧ поля H_1 (формула (2)) при 373 (1), 333 (2) и 290 K (3)

Рис. 3. Зависимость эффективной скорости релаксации $1/T_{1\text{eff}}$ от концентрации кислорода в газовой фазе в ПП-1 $\lambda=1$ при 373 (1), 353 (2), 333 (3), 313 (4) и 290 K (5)

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР $>\text{NO}$ и значения sk_e в ПП-1

Степень вытяжки	T, K	$\Delta H_p, \text{Гц}$		$H_1, \text{Гц}$			$\tau_c \cdot 10^{10}, \text{с}$	$sk_e \cdot 10^{-8}, \text{л/моль·с}$
		Ar	O_2	Ar	воздух	O_2		
4	290	8,0	7,9	0,070	0,080	0,183	>40	1,68
	313	6,1	6,1	0,081	0,096	0,196	>40	5,07
	333	4,5	5,0	0,090	0,128	0,312	35	9,21
	353	2,8	3,1	0,096	0,161	0,332	18,5	13,0
	373	2,3	2,8	0,103	0,170	0,340	9,0	29,3
10	290	9,3	9,3	0,096	0,095	0,145	>40	0,78
	313	7,0	7,5	0,097	0,111	0,202	>40	2,39
	333	5,0	5,5	0,110	0,136	0,225	40	4,22
	353	2,9	4,0	0,115	0,147	0,250	17	7,37
	373	2,2	3,0	0,118	0,168	0,267	8,8	13,1

ΔH_p , τ_c или температуры, а величину ΔH_L определяли по формуле [4]

$$\frac{\Delta H_L}{\Delta H_p} + \left(\frac{\Delta H_a}{\Delta H_p} \right)^2 = 1 \quad (1)$$

Как показано в работе [5], при заторможенном вращении нитроксилов их спектры ЭПР близки к однородно-уширенным. Согласно работе [6], для однородно-уширенных линий амплитуда A зависит от H_1 по закону [5, 6]

$$A \sim H_1 (1 + \gamma_e^2 T_{1\text{эф}} T_2 H_1^2)^{-\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

где T_2 и $T_{1\text{эф}}$ — времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, γ_e — гиromагнитное отношение для электрона. Значение T_2 определяли через ширину лоренцевой линии: $T_2 = 2(\sqrt{3}\gamma_e\Delta H_p)^{-1}$. Величину $T_{1\text{эф}}$ вычисляли через параметр кривых насыщения H_1^* (см. рис. 1) по соотношению

$$H_1^* = (23,87\gamma_e^2 T_{1\text{эф}} T_2)^{-1}, \quad (3)$$

следующему из уравнения (2).

На рис. 2 представлены линейные аноморфозы зависимости (2) в координатах $(H_1/A)^{\frac{1}{2}} = f(H_1^2)$. Видно, что формула (2) для использованных образцов выполняется удовлетворительно, т. е. насыщение линий ЭПР-спектров $>N\bar{O}$ в полиолефинах действительно близко к насыщению однородно-уширенных линий. Формула (2) позволяет определять значение $T_{1\text{эф}}$ и в тех случаях, когда мощности клистрона для достижения насыщения не хватало, например, в большинстве образцов в атмосфере O_2 . Тогда значение $T_{1\text{эф}}$ вычисляли из тангенса угла наклона прямых, аналогичных рис. 2, а в остальных случаях — через H_1^* . Для одного и того же образца значения $T_{1\text{эф}}$, определенные двумя различными способами, отличались не более, чем на 15%.

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что с ростом парциального давления O_2 кривые насыщения сдвигаются в сторону больших H_1^* . При этом увеличивается и ΔH_p (табл. 2). Эффективная скорость релаксации T в присутствии O_2 линейно растет [7]

$$T_{1\text{эф}}^{-1} = (T_{1\text{эф}}^0)^{-1} + k_{e\text{эф}}[O_2], \quad (4)$$

где $[O_2] = s[O_2]_r$ — концентрация O_2 в полимере ($[O_2]_r$ — в газовой фазе); $T_{1\text{эф}}^0$ — значение $T_{1\text{эф}}$ при $[O_2] = 0$; $k_{e\text{эф}}$ — эффективное из-за ядерной релаксации значение k_e . Согласно работе [7], $k_e = k_{e\text{эф}}(1+b)(1+3b)^{-1}$, где $b = 1,3 \cdot 10^{10} \tau_c / [1 + (2,7 \cdot 10^8 \tau_c)^2]$ [8].

Таблица 3

Параметры уравнения Аррениуса sk_e и рассчитанное по ним значение sk_e при 333 К

Полимер	λ	$E_a \pm 3$, кДж/моль	$sk_e^0 \cdot 10^{-10}$	Значение $sk_e \cdot 10$ при 333 К
			л/моль·с	
ПП-1	1	36	330	7,4
	4	29	33	9,3
	6	29	27	7,7
	10	30	21	4,1
ПП-2	1	30	46	9,1
	6	27	9,6	5,6
	8	28	17	7,3
	10	24	5,4	9,3
ПЭВП	1	26	19	15,9
	6	18	0,58	8,7
	10	19	2,4	25,1
ПЭНП	1	17	1,1	23,5
	4	21	3,5	17,8
	5,3	24	6,5	11,2

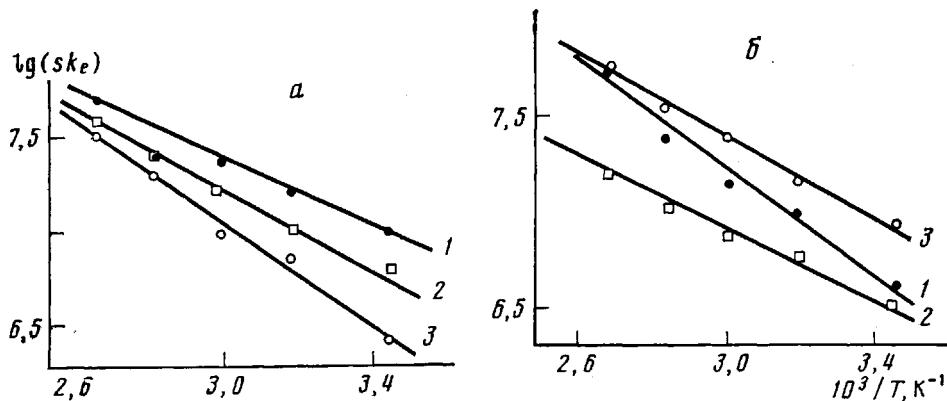


Рис. 4. Зависимость $\lg(sk_e)$ от T^{-1} для ПЭНП (а) и ПЭВП (б). а: $\lambda=1$ (1), 4 (2) и 5,3 (3); б: $\lambda=1$ (1), 6 (2) и 10 (3)

Из рис. 3 видно, что зависимость (4) хорошо выполняется. Некоторые величины sk_e приведены в табл. 2. Отметим, что при $T \geq 333$ К значения sk_e можно, хотя и менее точно, определить обычным способом из уширения линии. Величины sk_e при этом получаются близкие. Но при низких температурах уширение очень мало и sk_e можно определить только из криевых насыщения.

Из рис. 4 видно, что значения sk_e при 290–373 К зависят от T по уравнению Аррениуса, параметры которого приведены в табл. 3. Положительная энергия активации E_a указывает на то, что обмен между $>\text{NO}$ и O_2 сильный. Величина k_e связана с константой скорости диффузионных встреч k_D соотношением $k_e = f p k_D$, где f – стерический фактор, обусловленный анизотропией реакционной способности, p – эффективность спинового обмена. В случае сильного обмена p не зависит от k_D . Для O_2 в вязких средах $p \approx 1$ [9], а для обмена $>\text{NO}$ с парамагнетиком $f \approx 0,3$ [10]. Тогда sD можно оценить из данных табл. 2 по известной формуле

$$sk_e = f 4\pi (R_{>\text{NO}} + R_{\text{O}_2}) sD, \quad (5)$$

где $R_{>\text{NO}}$ и R_{O_2} – радиусы зонда и кислорода соответственно (здесь считаем, что $D_{>\text{NO}} \ll D_{\text{O}_2}$). Для оценок использовали следующие величины $R_{>\text{NO}} = 3,5 \cdot 10^{-10}$ и $R_{\text{O}_2} = 1,4 \cdot 10^{-10}$ м, которые получены как $R = (3V/4\pi)^{1/3}$ (V – объем частицы, вычисленный методом инкрементов [11]). Расчет sD по формуле (5) для изотропных полимеров при 293 К дает $sD \cdot 10^{-12} = 1,1$ (ПП-1); 1,9 (ПП-2); 4,0 (ПЭВП) и $9,1 \text{ м}^2/\text{с}$ (ПЭНП), что согласуется с литературными данными [1]. Отметим, что различие в ММР (ПП-1 и ПП-2) на sD влияет слабо. У разветвленного ПЭНП, имеющего и минимальную кристалличность (~40%, тогда как у других полимеров 60–70% по данным ДСК [12]) и значение sD значительно выше.

Для всех полимеров при ориентации наблюдается снижение sk_e в 1,5–2,5 раза по сравнению с изотропными. В отдельных случаях для ПП-2 и ПЭВП ($\lambda = 10$) при максимальных вытяжках величина sk_e вновь возрастает, причем в ПЭВП ее значение превышает величину sk_e для изотропного образца (табл. 3). Энергия активации E_a в ПЭНП при ориентации увеличивается, а во всех остальных случаях уменьшается. При этом величина sk_e меняется сравнительно мало, следовательно, имеет место компенсационный эффект. Его наличие в твердом теле связано с термическим расширением матрицы [13, 14], значит изменения E_a и предэкспоненты при ориентации вызваны, скорее всего, изменением таких характеристик полимера, как коэффициенты теплового расширения и сжимаемости.

При вытяжке полимера происходит разрушение исходной сферолитной структуры и образование фибрillлярной. На начальной стадии ориентации может наблюдаться разуплотнение полимера [15–17], что и привело, на наш взгляд, к возрастанию sk_e на 30% в ПП-1 ($\lambda = 4$) по сравнению с исходным. При дальнейшей вытяжке образуется более плотная по сравнению

с исходной фибриллярной структурой, чем и объясняется меньшая кислородопроницаемость ориентированных образцов. Но по достижении некоторой критической величины λ дальнейшая вытяжка приводит лишь к образованию полостей, трещин и других микродефектов. По-видимому, из-за этого в ПП-2 и ПЭВП с $\lambda=10$ значение sk_e вновь увеличивается. Оба эти полимера обладают широким ММР, а в ПП-1 с узким ММР этого эффекта нет. В ПЭНП в ряду $\lambda=1, 4, 6$ плотность растет [17, 18], что соответствует нашим данным по sk_e (табл. 2).

Выше уже отмечалось, что наблюдаемые при ориентации изменения sk_e невелики, что совпадает с результатами работы [19] для проницаемости CO_2 в ПЭВП, но противоречит большинству данных по проницаемости ориентированных полимеров [17, 18], где изменения sD значительно выше. Это расхождение может быть связано с различиями в образцах, и, что наиболее вероятно, с различием методов определения газопроницаемости. Использованный нами метод дает информацию о микродиффузии, тогда как другие методы — о макродиффузии. Различие микро- и макродиффузии в кристаллических полиолефинах вызвано наличием в них непроницаемых препятствий — кристаллитов, которые удлиняют диффузионный путь. В изотропных полимерах это различие проявляется лишь при высоких степенях кристалличности, например, для диффузии $>\text{NO}$ в ПП при кристалличности выше 70% [21]. Поэтому имеем хорошее соответствие наших и литературных данных для изотропных полимеров. В ориентированных полимерах препятствиями могут становиться отдельные части микрофибрилл, и количество препятствий значительно увеличивается [22]. Микро- и макродиффузия здесь могут отличаться более существенно. Результаты, полученные в настоящей работе, таким образом, отражают изменение молекулярной динамики при ориентации. Данные о вращении спиральных зондов в ориентированных полиолефинах также свидетельствуют о незначительном уменьшении молекулярной подвижности [12, 23, 24].

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974.
2. Кулаков А. В., Юданова Е. И., Мельников А. В., Лихтенштейн Г. И. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 12. С. 2983.
3. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. И., Лившиц В. А., Наземец Н. С. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М., 1977.
4. Лебедев Я. С., Муромцев В. И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М., 1972. С. 42.
5. Юданова Е. И., Кулаков А. В. // Биофизика. 1984. Т. 29. № 6. С. 925.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963.
7. Subcyrnicki W. K., Hyde J. S. // Biochem. et biophys. acta. 1981. № 643. Р. 283.
8. Tomas D. D., Dalton L. R., Hyde J. S. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 8. Р. 3006.
9. Edelstein N., Kwok A., Maki A. H. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. Р. 3473.
10. Бердников В. М., Макаршин Л. Л., Докторов А. Б. // Хим. физика. 1982. № 9. С. 1226.
11. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983.
12. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Де Кандиа Ф., Витториа В., Руссо Р. Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2558.
13. Вассерман А. М., Дауди А. А., Коварский А. Л., Кожухарь А. Ю., Иржак В. И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 1. С. 130.
14. Денисов Е. Т., Гриева А. П. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2417.
15. Clenz W., Peterlin A. // J. Macromolec. Sci. B. 1970. V. 4. № 3. Р. 473.
16. Clenz W., Morosoff N., Peterlin A. // J. Polymer Sci. B. 1971. V. 9. № 3. Р. 211.
17. De Candia F., Russo R., Vittoria V., Peterlin H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 2. Р. 269.
18. Araimo L., De Candia F., Vittoria V., Peterlin A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 12. Р. 2087.
19. Wang L. H., Porter R. S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 9. Р. 1645.
20. Williams J. L., Peterlin A. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 8. Р. 1483.
21. Вассерман А. М., Барашкова И. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 820.
22. Peterlin A. // J. Macromolec. Sci. B. 1975. V. 11. № 1. Р. 57.
23. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Panoport H. Я. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1683.

24. Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. И.,
Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 868.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.III.1986

**DETERMINATION OF THE OXYGEN-NITROXYL EXCHANGE CONSTANT
IN POLYOLEFINES BY CONTINUOUS SATURATION
OF ESR SPECTRA METHOD**

Krisyuk B. E., Yudanova Ye. I., Kulikov A. V., Popov A. A.

S u m m a r y

The rate constants of spin exchange of nitroxyl radicals and oxygen in oriented and isotropic samples of PP, HDPE and LDPE have been measured at 290-373 K by continuous saturation of ESR spectra of spin probes method. From these data the values of oxygen permeability are calculated. For isotropic samples these values are close to the literature ones, while under orientation they are smaller by 1.5-2.5 fold.