

УДК 541.6+541.515

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

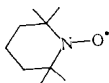
А. Л. КОВАРСКИЙ, А. М. ВАССЕРМАН, А. Л. БУЧАЧЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ И ЛОКАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАДИКАЛОВ В ЖИДКОСТЯХ И ПОЛИМЕРАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 10 VI 1971)

Сопоставление коэффициентов вращательной ($D_{вр}$) и поступательной ($D_{п}$) диффузии частиц позволяет раскрыть динамику молекулярных движений в жидкостях и полимерах.

Исследование вращательной и поступательной диффузии стабильных радикалов проводилось в (¹⁻³). Однако $D_{вр}$ и $D_{п}$ определялось либо в различных температурных интервалах (^{1, 2}), либо разными методами (³). Анализ релаксационного уширения спектров э.п.р. позволяет одновременно определять $D_{вр}$ и $D_{п}$ рассмотреть влияние температуры и среды на отношение $D_{вр}/D_{п}$ в жидкостях и полимерах. Исследовалась диффузия радикала



в следующих растворителях: *n*-гептане, декалине, кумоле, малоновом эфире, вазелиновом масле, изопропиловом спирте, этилбензоле, стеклующейся смеси этиловый спирт — эфир (3 : 1), отличающихся вязкостью, и в полимерах: полиоксипропилендиоле (ПОП) (олигомер с мол. весом 1800), полидиметилсилоксане (ПДС), в натуральном каучуке (НК), полипропилене атактическом (ППА) и изотактическом (ППИ). Концентрация радикалов в полимерах определялась по спектрам э.п.р. после растворения образца (ПДС, НК, ППА) или после экстракции радикала бензолом (ППИ). Коэффициент вращательной диффузии определялся по анизотропному уширению спектров э.п.р. разбавленных растворов аналогично (⁴). Коэффициент поступательной диффузии находился из константы спинового обмена (K_e), которая определялась из концентрационной зависимости ширины линии сверхтонкой структуры по соотношению (⁵):

$$K_e = \frac{\delta H_e}{C} \gamma \frac{\sqrt{3}}{2\alpha}. \quad (1)$$

Здесь δH_e — обменное уширение, измеренное между экстремумами первой производной линии поглощения (в эрстедах), C — концентрация радикала, γ — гиромангнитное отношение, $\alpha = 0,7$ — коэффициент, учитывающий соотношение между общей шириной линии и лоренцовой индивидуальной линией (^{6, 7}). Константа спинового обмена связана с коэффициентом диффузии соотношением

$$K_e = pk_0 = p16\pi RD_{п}. \quad (2)$$

Здесь p — вероятность обмена при столкновении радикалов, k_0 — константа скорости двойных соударений, R — эффективный радиус взаимодействия между парамагнитными центрами. Для того чтобы определить Rp , значения K_e были сопоставлены со значениями $D_{п}$, определенными капиллярным методом аналогично (⁸) (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициенты диффузии D_{π} и константы обмена K_e радикала в жидкостях

Растворитель	$T, ^\circ K$	$D_{\pi} \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$	$K_e \cdot 10^{11}, \text{ см}^3/\text{сек}$	$R_p \cdot 10^8, \text{ см}$
Гептан	298	$4,3 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,08$	1,0
Декалин	348	$3,7 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,06$	0,97
»	323	$2,3 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,05$	0,96
»	298	$1,15 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,03$	0,96

Отметим, что значение коэффициента диффузии радикала в гептане близко к коэффициенту самодиффузии, равному $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ при $298^\circ K$ (9).

Таблица 2

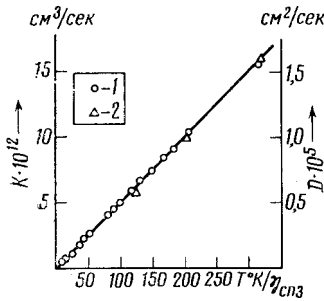
Значения гидродинамических радиусов для вращательной $a_{вр}$ и поступательной a_{π} диффузии радикала в жидкостях

Растворитель	$T, ^\circ K$	$a_{вр}, \text{ \AA}$	$a_{\pi}, \text{ \AA}$	$a_{вр}^3/a_{\pi}$
Декалин	228—253	2,4	1,8	7,8
Малоновый эфир	228—238	1,6	0,5	8,0
Вазелиновое масло	278	0,57	0,024	7,7

Полученные значения R_p позволяют определить D_{π} по уравнению (2) из констант спинового обмена.

Проанализируем зависимость K_e и D_{π} от T/η для радикала в декалине (рис. 1). Как видно из рис. 1, D_{π} линейно зависит от T/η , т. е. для поступательной диффузии радикала в этом растворителе выполняется соотношение Стокса (однако гидродинамический радиус заметно меньше истинного радиуса (3,5 $\text{\AA}$) радикала, см. табл. 2). Константа спинового обмена также линейно связана с T/η . Сравнение зависимостей $K_e(T/\eta)$ и $D_{\pi}(T/\eta)$ показывает, что отношение K_e/D_{π} остается постоянным во всем интервале температур, соответствующих наблюдаемым значениям K_e . Постоянство отношения K_e/D_{π} объясняется тем, что в исследованном интервале K_e концентрационная зависимость ширины линии определяется главным образом обменным взаимодействием.

Рис. 1. Зависимость K_e и D_{π} от T/η радикала в декалине: 1 — K_e , 2 — D_{π}



Сопоставим значения D_{π} и $D_{вр}$ радикала в различных жидкостях. Для этого проанализируем концентрационную зависимость обменного уширения при различных временах корреляции вращательной диффузии ($\tau_c = 1/eD_{вр}$). Время корреляции определялось в предположении об изотропном вращении из разности ширины линий, соответствующих $m = +1$ и $m = -1$. Для того чтобы при сравнении τ_c в различных жидкостях избежать ошибки, связанной с анизотропией вращательной диффузии, использовались растворители, в которых параметры

$$\varepsilon = (T_{2(+1)}^{-1} - T_{2(0)}^{-1}) / (T_{2(-1)}^{-1} - T_{2(0)}^{-1}),$$

характеризующие анизотропию тензора вращательной диффузии (4), различаются незначительно.

Из результатов, представленных на рис. 2, следует, что зависимость δH_e от концентрации радикала универсальна для всех растворителей, т. е. при постоянном τ_c наблюдается одна и та же константа спинового обмена. Это означает, что отношение $D_{\pi} / D_{вр}$ не зависит от растворителя. Ниже приведены данные, показывающие, что это отношение не зависит и от температуры.

Коэффициенты вращательной и поступательной диффузии радикала в жидкостях (жидкости указаны на рис. 2А):

$D_{вр} \cdot 10^{-8}$, рад/сек	16,0	8,0	5,2	4,0	3,0
$D_{\pi} \cdot 10^7$, см ² /сек	38,0	18,2	12,0	9,0	7,1
$(D_{\pi} / D_{вр}) \cdot 10^{15}$, см ² /рад	2,4	2,3	2,3	2,3	2,3

Эффективные гидродинамические радиусы, рассчитанные по формулам Стокса из коэффициентов вращательной ($a_{вр}$) и поступательной (a_{π}) диффузии радикала в различных жидкостях, не остаются постоянными и изменяются в зависимости от свойств растворителя (вязкости, температуры и т. д. см. табл. 2).

Непостоянство $a_{вр}$ и a_{π} связано с тем, что модель Стокса лишь приблизительно описывает диффузию радикала. Важно, однако, что отношение

$$D_{\pi} / D_{вр} = 4/3 (a_{вр}^3 / a_{\pi})$$

остаётся постоянным в различных растворителях. Это показывает, что вращательная и поступательная диффузия частицы тесно связаны и осуществляются по единому общему механизму.

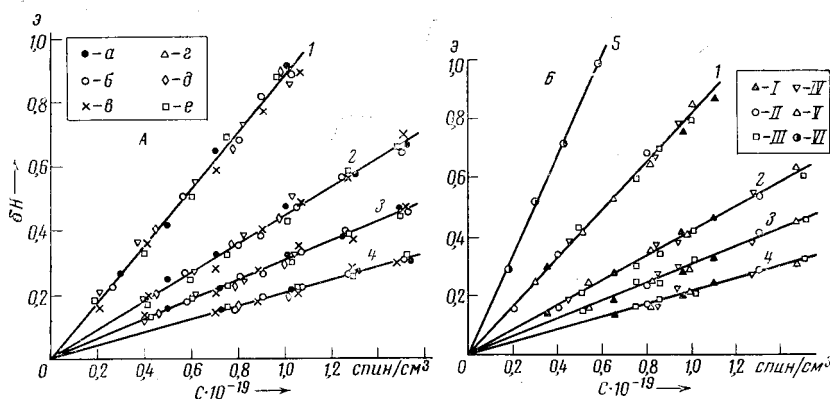


Рис. 2. Зависимость δH_e от C для радикала в жидкостях (А) и полимерах (Б) при различных значениях τ_c : 1 и 5 — $1 \cdot 10^{-10}$ сек., 2 — $2,1 \cdot 10^{-10}$, 3 — $3,2 \cdot 10^{-10}$, 4 — $4,2 \cdot 10^{-10}$ сек. Для А: а — кумол, б — спирт (3 ч.) + эфир (1 ч.), в — декалин, г — малоновый эфир, д — пропиловый спирт, е — этилбензол. Для Б: 1 — $K_e = 1,8 \cdot 10^{-12}$ см³/сек, 2 — $K_e = 0,9 \cdot 10^{-12}$, 3 — $0,6 \cdot 10^{-12}$, 4 — $0,5 \cdot 10^{-12}$; 5 — $K_e = 4 \cdot 10^{-12}$ см³/сек. I — ППА; II — ПОБ; III — ПДС; IV — НК; V — вазелиновое масло; VI — ППИ

В аморфных полимерах, как и в жидкостях, значения K_e при постоянном τ_c равны для всех исследованных систем (рис. 2Б) *. Это показывает, что, как и в жидкостях, отношение $D_{\pi} / D_{вр}$ в аморфных полимерах одинаково при постоянном τ_c не зависит от температуры, и что имеет место равномерное распределение радикалов по образцу. В кристаллическом полимере — полипропилене значение K_e примерно в два раза больше, чем в аморф-

* На рис. 3 приводятся данные и для вазелинового масла, так как вращение радикала в нем характеризуется тем же, что и в полимерах, значением ϵ .

ных, при одном и том же τ_c . Изменение K_c может быть вызвано двумя причинами: либо в кристаллическом полимере отношение $D_{\pi}/D_{вр}$ иное, чем

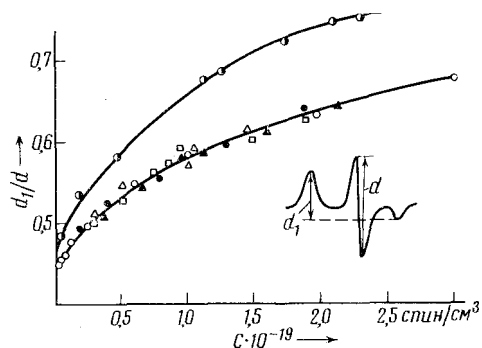


Рис. 3. Зависимость d_1/d от концентрации для радикала в жидкостях и полимерах при 77° К. Обозначения те же, что на рис. 2

в аморфных, либо имеет место неравномерное распределение радикала. Чтобы проверить эти предположения, была исследована концентрационная зависимость параметра диполь-дипольного взаимодействия d_1/d , предложенного в ⁽¹⁾, в замороженных матрицах при 77° К (рис. 3). Как видно из рис. 3, для аморфных полимеров и стеклующихся жидкостей зависимости d_1/d совпадают. Это подтверждает вывод о равномерном характере распределения радикалов в аморфных полимерах. Для изотактического полипропилена отношение d_1/d превосходит значе-

ния этого параметра для жидкостей и аморфных полимеров при одной и той же средней концентрации радикала. Причина этого в неравномерном распределении радикала в кристаллическом полимере, причем локальные концентрации, определенные из рис. 3, так же как и из сравнения констант спинового обмена (рис. 2Б, кривые 1, 5), примерно в 2—2,5 раза превосходят среднюю. Поскольку используемый ППИ обладает степенью кристалличности около 60%, то полученные результаты позволяют сделать вывод, что радикал находится в основном в аморфных участках полимера.

Таким образом, в полимерах, как и в жидкостях, отношение $D_{\pi}/D_{вр}$ остается постоянным, и поэтому время корреляции вращательной диффузии является параметром, однозначно характеризующим кинетические свойства среды. Сравнение K_c в различных средах при постоянном τ_c позволяет определить характер распределения радикалов и их локальные концентрации.

Авторы выражают благодарность А. Ю. Шаудову за интерес к работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Бучаченко, Л. С. Троицкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 602.
- ² A. L. Buchachenko, A. M. Wasserman, A. L. Kovarskii, Int. J. Chem. Kinetics, 1, 361 (1968).
- ³ В. Б. Стрюков, ДАН, 179, 641 (1968).
- ⁴ А. М. Вассерман, А. Н. Кузнецов и др., ЖСХ, 12, 609 (1971).
- ⁵ G. Pake, T. Tuttle, Phys. Rev. Letters, 3, 423 (1959).
- ⁶ С. Н. Добряков, Я. С. Лебедев, ДАН, 182, 68 (1968).
- ⁷ А. Н. Кузнецов, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1971.
- ⁸ J. Wang, J. Am. Chem. Soc., 73, 510 (1951).
- ⁹ D. C. Douglass, D. W. McCall, J. Chem. Phys., 62, 1102 (1958).
- ¹⁰ А. И. Кокорин, Е. И. Замаараев и др., Биофизика, 17, № 1 (1971).