

С. А. ДЗЮБА, В. А. ТОЛКАЧЕВ, А. И. БУРШТЕЙН

ГИБЕЛЬ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 7 IV 1975)

Авторы работ, в которых предлагались различные модели термической гибели радикалов в облученных низкомолекулярных органических веществах в твердой фазе, обычно предполагают, что гибель лимитируется диффузией. Эта точка зрения экспериментально подтверждена небольшим количеством работ, в которых удалось установить корреляцию между скоростью рекомбинации радикалов и скоростью самодиффузии молекул матрицы (¹⁻⁵). Однако, насколько нам известно, такие исследования удалось выполнить лишь в простейших случаях: стеклах (^{1, 2}), циклогексане выше температуры ориентационного плавления (³), а также антрацене и имидазоле, в которых гибель радикалов протекает по второму порядку вблизи температуры плавления (^{4, 5}).

Установление взаимосвязи молекулярных движений и кинетики рекомбинации особенно сложно для молекулярных кристаллов, где исследования самодиффузии являются очень трудоемкими. С другой стороны, рекомбинация радикалов именно в молекулярных кристаллах зачастую проявляет ряд необычных кинетических закономерностей, которые привлекают интерес исследователей. Поэтому для количественной проверки моделей термической гибели радикалов представляется необходимым развитие новых экспериментальных подходов к изучению диффузионных процессов в кристаллических низкомолекулярных органических веществах.

Одним из способов изучения диффузионных процессов в конденсированной среде является применение техники высоких давлений (⁶). Используя эту технику, автору работы (⁷) удалось повлиять на кинетику гибели радикалов в облученном полиметилметакрилате. Эти результаты и соображения, высказанные в работе (⁸) о роли свободного объема в рекомбинации радикалов, привели к постановке настоящей работы. На первом этапе задачей исследования мы ставили обнаружение качественного эффекта влияния давления на кинетику рекомбинации радикалов, полученных облучением в одном из молекулярных кристаллов — адипиновой кислоте.

Монокристаллы адипиновой кислоты получали из насыщенного раствора в этиловом спирте путем медленного испарения при комнатной температуре. Облучение и регистрацию спектров э.п.р. также проводили при комнатной температуре. Источником облучения служил ⁶⁰Со. Доза, полученная образцами во всех случаях, составляла 2,5 Мрад. Работа выполнена на спектрометре ЭПР-3 «Сибирь». Мощность, подводимая к резонатору, составляла ~4 мквт.

В работе (⁹) показано, что основным радикалом, возникающим при γ-облучении адипиновой кислоты, является радикал $\text{HOOC}\dot{\text{S}}\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. Кроме того, в системе присутствует по крайней мере еще один радикал, идентифицировать который авторам не удалось. Однако при повышении температуры гибель этой частицы происходит раньше, чем гибель основного радикала. Поэтому все образцы после облучения были выдержаны при температуре 85°C в течение 1 часа 15 мин. После этой процедуры при дальнейшем повышении температуры изменений формы спектра э.п.р. не

происходило. С нашей точки зрения, это свидетельствовало о том, что в веществе остается только один тип парамагнитных центров — радикал $\text{HOOC}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$.

Конструкция стальной бомбы высокого давления была аналогична описанной в работе (10). Отличия состояли в следующем: для уплотнения электровыводов применяли эпоксидную смолу; смолу перед заливкой смешивали с железными опилками в соотношении 1:1 по объему для того, чтобы коэффициент ее температурного расширения был ближе к материалу бомбы. Обтюратор отсутствовал, канал для подводки проводов находился в теле поршня. В качестве среды, передающей давление, использовали полиэтиленовую жидкость № 5.

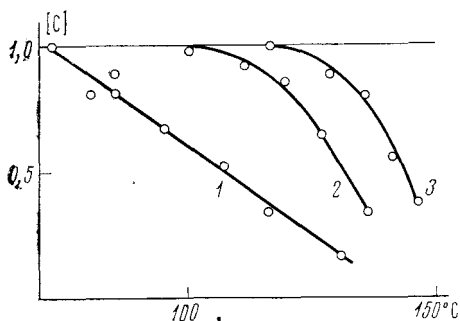


Рис. 1. Падение концентрации радикалов (C , отн. ед.) в адипиновой кислоте после выдержки образца в течение 40 мин. при данных температуре и давлении. Давление: 1 — 1 атм., 2 — 2800 атм., 3 — 4150 атм.

ли в термостат с заданной температурой. Время установления температуры внутри бомбы в интервале $100\text{--}150^\circ$ изменялось от 10 до 7 мин. После выдерживания в термостате в течение 40 мин. бомбу охлаждали до комнатной температуры в сосуде с холодной водой, давление снимали и монокристалл помещали в ампулу для измерений э.п.р. Чтобы избежать погрешностей, связанных с различной возможной ориентацией монокристалла относительно магнитного поля, кристалл в ампуле тщательно размалывался стальной спицей. Затем сравнивали интенсивность сигнала с эталонным, также размолотым образцом, который не подвергался отжигу в бомбе. Точность измерения относительных концентраций по высотам компонент спектра была не хуже $\pm 10\%$.

Таким образом были сняты зависимости величины падения концентраций от температуры при постоянном давлении и постоянном времени выдерживания образца при температуре отжига, которые обычно называют «кривыми отжига радикалов».

Измерения давления производили с помощью манганинового манометра (6), прокалиброванного по эталонному, который получен из ВНИИФТРИ*. Коэффициент изменения сопротивления манганина при изменении давления $K = \Delta R / R_0 \Delta P$ оказался равным $2,25 \cdot 10^{-6}$ 1/атм. Изменение K при изменении температуры не учитывалось. Согласно работе (11), это может внести погрешность в измерения абсолютных значений давления $\sim 2\text{--}3\%$. Начальное давление в бомбе подбиралось таким, чтобы при температуре отжига устанавливалось заранее заданное давление. Постоянство давления в пределах одной кривой отжига выдержано с точностью $\sim 3\%$.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1. Как видно, при повышении давления наблюдается сдвиг кривых отжига в область более высоких температур. Это, прежде всего, свидетельствует о том, что кинетика гибели радикалов в адипиновой кислоте лимитируется молекулярной по-

* Всесоюзный научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений.

движностью матрицы, поскольку увеличение давления, как известно (¹²⁻¹⁴), затормаживает диффузионные процессы. Качественно эти результаты согласуются с полученными в (⁷) данными по полиметилметакрилату, в котором под воздействием давления наблюдалось уменьшение констант скорости гибели п.д. Кроме того, изменение вида кривых отжига (прямая 1 переходит в выпуклые кривые 2 и 3) свидетельствует об изменении характера кинетики процесса под высоким давлением.

Дальнейшие количественные исследования кинетики исчезновения радикалов под воздействием различных давлений должны внести большую ясность в понимание закономерностей термической гибели радикалов.

Авторы благодарны Е. Б. Амитину, Б. И. Обмоину и В. В. Пещерскому за предоставленную бомбу высокого давления и ценные консультации.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
8 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. G. French, J. E. Willard, J. Phys. Chem., v. 72, 4604 (1968).
- ² В. К. Ермолаев, А. Д. Милов, В. А. Толкачев, Хим. высоких энергий, т. 3, 224 (1969).
- ³ Н. Я. Бубен, А. И. Пристupa, В. Н. Шамшев, Кинетика и катализ, т. 5, 190 (1964).
- ⁴ A. R. McGhie, H. Blum, M. Labes, Mol. Crystals, v. 5, 245 (1969).
- ⁵ A. R. McGhie, H. Blum, M. Labes, J. Chem. Phys., v. 52, 6141 (1970).
- ⁶ Д. С. Циклис, Техника физико-химических измерений при высоких давлениях, М., ГНТИХЛ, 1958.
- ⁷ F. Szöcs, Proc. of the Third Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972, p. 933.
- ⁸ А. И. Бурштейн, Ю. Д. Цветков, ДАН, т. 214, 369 (1974).
- ⁹ J. R. Morton, A. Horsfield, Mol. Phys., v. 4, 219 (1961).
- ¹⁰ Е. С. Ицкевич, Приборы и техн. эксп., № 4, 148 (1963).
- ¹¹ L. H. Adams, R. W. Goranson, R. F. Gibson, Rev. Sci. Instr., v. 8, 230 (1937).
- ¹² W. Iost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, N. Y., 1960, Part III.
- ¹³ Сб. Твердые тела под высоким давлением, М., «Мир», 1966.
- ¹⁴ Д. К. Белашенко, Явление переноса в жидких металлах и полупроводниках, М., Атомиздат, 1970.