

УДК 541.64:543.422.27

© 1990 г. В. И. Фельдман, А. А. Зезин, В. С. Тихомиров,  
Ф. Ф. Сухов

## ОБРАЗОВАНИЕ И РЕАКЦИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ В ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛЕ, БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ И МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

С целью выявления особенностей передачи энергии и миграции активных частиц в микрогетерогенных полимерных системах исследованы образование и фотохимические реакции парамагнитных частиц в облученных бутадиен-стирольных блок-сополимерах и модельных системах. Показано, что эффективность дальней миграции энергии в подобных коллоидных системах невысока. Сделан вывод о том, что процессы передачи энергии происходят между полистирольными и полибутилдиеновыми звеньями, находящимися в непосредственном контакте. Показано, что при фотоотбеливании электроны, стабилизированные в полистироле и в полистирольной фазе блок-сополимеров, реагируют с нейтральными радикалами, причем в случае блок-сополимеров электроны могут выходить в полибутилдиеновую фазу и взаимодействовать там с алкильными радикалами.

Вопросы передачи энергии и соотношения прямого и косвенного действия излучения в двухкомпонентных системах принадлежат к числу классических проблем радиационной химии [1]. Однако до недавнего времени большинство работ, выполненных в этой области, было посвящено исследованию гомогенных смесей. Значительно меньше изучены процессы переноса заряда и возбуждения, а также миграция активных частиц в микрогетерогенных системах, особенно в полимерных.

В последние годы сравнительно много внимания уделяют радиационно-химическим процессам, проходящим в таких сложных многокомпонентных системах, какими являются сополимеры бутадиена и стирола [2–7]. В работах [2, 3] исследовали образование активных частиц (ионов и радикалов) при радиолизе блок-сополимеров. Изучали пострадиационные реакции, происходящие при фотолизе и нагревании облученных блок-сополимеров [2–4]. Однако ряд существенных вопросов, касающихся идентификации активных частиц и обсуждения механизмов проходящих процессов, остается невыясненным.

В работе Витта [5] на основании изучения реакций спшивания в статистических сополимерах и смесях ПС и ПБ был сделан вывод о том, что в статистических сополимерах в отличие от смесей осуществляются процессы миграции энергии от ПБ- к ПС-звеньям. Сравнительно недавно появились работы [2, 5–8], в которых исследованы процессы передачи энергии в блок-сополимерах. Эти сополимеры имеют доменное строение: ПС- и ПБ-блоки образуют микрофазы. Кроме того, существует диффузная область, в которой представлены как ПБ-, так и ПС-звенья. Размеры этой области трудно определить количественно.

Исследование механических потерь в радиационно-спицтых блок-сополимерах позволило авторам работы [6] предположить, что передача энергии происходит в диффузном слое. В работе [7], в которой для изучения спшивания применяли гель-анализ, был сделан вывод о том, что защитный эффект ПС в блок-сополимерах не наблюдается. Доул с соавторами [2, 8] предположил, что передача энергии осуществляется на сравнительно большие расстояния. Таким образом, вопрос о передаче энергии в этой системе остается открытым.

В настоящей работе предпринята попытка количественно исследовать образование и фотохимические реакции парамагнитных частиц при радиолизе бутадиен-стирольных блок-сополимеров и их модельных аналогов для выяснения возможности передачи энергии и межфазной миграции активных частиц в таких системах.

В качестве объектов исследования в работе использовали: бутадиен-стирольные блок-сополимеры ДСТ-30 и ДСТ-50, содержащие 30 и 50% ПС соответственно; поли-бутадиен СКД-ЛР; полистирол ПСМД-Э; толуол квалификации для УФ-спектроскопии. ПБ имел следующий изомерный состав: 38% цис-, 51% транс- и 11% 1,2-звеньев, ПБ-фаза блок сополимеров содержала 41% цис-, 46% транс- и 13% 1,2-звеньев. Блок-сополимеры и ПБ очищали от антиоксиданта (ионола) переосаждением, используя в качестве растворителя хлороформ, а осадителя – этиловый спирт. Образцы ДСТ-50 и ПБ готовили испарением из раствора в хлороформе при комнатной температуре. Образцы ДСТ-30 получали испарением из растворов в хлороформе и этилацетате. Используемые в работе материалы дегазировали до остаточного давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. Смеси ПБ и толуола готовили переконденсацией на вакуумной установке дегазированного толуола в дегазированный ПБ. Образцы облучали в ампулах из стекла марки «Луч» на  $\gamma$ -установке  $^{60}\text{Co}$  при 77 К. Дозу облучения варьировали от 0,6 до 1,8 Мрад при мощности дозы 0,6 Мрад/ч.

Спектры ЭПР регистрировали при 77 К в радиоспектрометре Х-диапазона с ВЧ-модуляцией 100 кГц. Уровень СВЧ мощности выбирали такой, при котором отсутствовал эффект насыщения сигнала (как правило, около 5 мкВт).

Фотоотбеливание проводили полным светом лампы накаливания в сосуде Дьюара с жидким азотом. Отбеливание осуществляли до полного исчезновения окраски, приобретенной образцом во время радиолиза.

Для количественного определения парамагнитных частиц использовали двойное интегрирование спектров ЭПР. Для определения радиационно-химического выхода в качестве образца сравнения использовали стеклообразный метанол, содержащий около 4 мол.% воды, причем ампулу с метанолом каждый раз облучали совместно с образцами данной серии при 77 К. Суммарный выход парамагнитных частиц в метаноле принимали равным 7,0 [9]. Выходы парамагнитных частиц определяли на линейных участках кривых накопления. Было показано, что во всех исследуемых системах парамагнитные частицы накапливаются линейно до дозы 1,5 Мрад. При облучении и измерении спектров ЭПР принимали специальные меры для того, чтобы исключить попадание света на образцы.

На рис. 1, а приведен спектр облученного при 77 К ПС. Он состоит из относительно узкого синглета ( $\Delta H=16$  Э), который накладывается на более широкую составляющую. Аналогичный спектр для облученного ПС наблюдали ранее в ряде работ [10–12]. Однако идентификация парамагнитных частиц остается до сих пор дискуссионной. В некоторых случаях отнесение основывалось на сопоставлении спектров ЭПР и спектров оптического поглощения [13, 14]. Такое отнесение неоднозначно, поскольку линии в спектрах поглощения могут принадлежать не только парамагнитным частицам, но и диамагнитным ионам, а также продуктам превращения примесей. Можно считать установленным, что относительно узкий синглет принадлежит заряженным частицам, при этом иногда его относят к стабилизованным электронам [3], а иногда к анион-радикалам [13, 15].

Необходимо отметить, что спектры анион-радикалов алкилбензолов в жидкой фазе были получены еще на раннем этапе ЭПР-спектроскопических исследований [16]. Они представляют хорошо разрешенные мультиплеты с  $a_{o-n} \approx a_{n-n} = 5-6$  Э; остальные расщепления менее 1 Э [16]. Расщепления могут не разрешаться в полимерной матрице при низкой температуре, однако характер спектра молекулярно-локализованного анион-радикала должен быть таким же, как в низкомолекулярных алкилбензолах. На рис. 2 приведен спектр ЭПР облученного при 77 К толуола; его можно рассматривать в качестве низкомолекулярного аналога ПС. В этом спектре отсутствует узкий синглет, который наблюдается в облученном ПС. Различие в спектрах облученных ПС и толуола свидетельствует о различном характере стабилизации, электронов, что, вероятно, связано с различным взаимным расположением ароматических колец в этих веществах.

Несколько неожиданной оказывается относительно большая ширина синглета, свидетельствующая о достаточно сильном взаимодействии неспаренного электрона с протонами окружающих молекул. Действительно, спектры ЭПР электронов, стабилизованных в мелких «классических» ловушках физического типа (полостях), которые наблюдаются в облученном ПЭ и низкомолекулярных малополярных органических стеклах, пред-

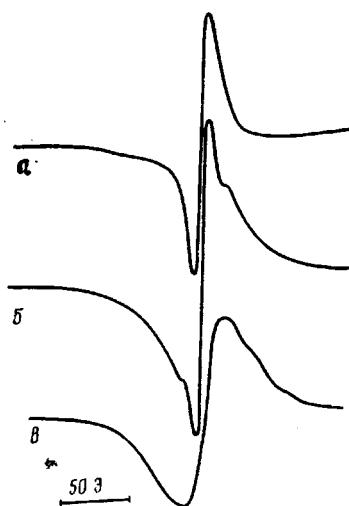


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР ПС (а), ДСТ-30 (б), ПВ (в), облученных дозой 1 Мрад при 77 К

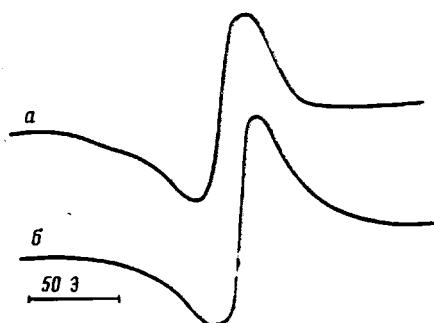


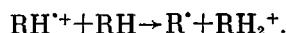
Рис. 2

Рис. 2. Спектры ЭПР облученных дозой 1 Мрад при 77 К образцов толуола (а) и смеси ПВ с толуолом, содержащей 30% толуола (б). Коэффициенты усиления при регистрации спектров а и б различны

ставляют собой, как правило, очень узкие синглеты ( $\Delta H \approx 4$  Гц) [17]. Вероятно, в ПС реализуется промежуточная ситуация между чисто физической и химической (молекулярной) стабилизацией электронов.

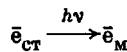
В пользу того, что узкий синглет принадлежит стабилизованным электронам, а не анион-радикалам, указывает также и то, что при нагревании образцов этот пик исчезает при температурах ниже 203 К [15], в то время как другие парамагнитные частицы гибнут при существенно более высоких температурах. Температура стеклования ПС 363 К, и при 203 К амплитуда движения ПС-сегментов недостаточна для рекомбинации активных частиц (радикалов и ион-радикалов), находящихся на значительном расстоянии друг от друга. В то же время даже небольшие колебания способны разрушить мелкие ловушки физического типа.

При радиолизе ПС наряду с электронами должны образовываться и положительно заряженные частицы — катион-радикалы. Вопрос о характере стабилизации положительных зарядов в облученном ПС остается дискуссионным. Определенного отнесения спектров ЭПР соответствующих частиц не было предложено. Недавно спектры ЭПР катион-радикалов алкилбензолов (толуол, этилбензол, изопропилбензол) были получены и надежно интерпретированы благодаря использованию фреоновых матриц [18]. Эти спектры представляли собой хорошо разрешенные мультиплеты со следующими параметрами СТС:  $a_{\text{H}(\text{CH}_3)} = 18.5$  Гц,  $a_{\text{n}-\text{H}} = 12$  Гц (толуол);  $a_{\text{H}(\text{CH}_2)} = 29$  Гц,  $a_{\text{n}-\text{H}} = 12$  Гц (этилбензол);  $a_{\text{H}(\text{CH})} = 21$  Гц,  $a_{\text{n}-\text{H}} = 12$  Гц (изопропилбензол). Такие мультиплеты не наблюдаются ни в облученном ПС, ни в облученном толуоле. Следовательно, первичные катион-радикалы не стабилизируются в сколько-нибудь значительных количествах при радиолизе этих систем. Возможно, образующийся катион-радикал гибнет в результате ион-молекулярной реакции



Продуктами этой реакции являются замещенные бензильные радикалы, которые наряду с радикалами циклогексадиенильного типа вносят вклад в «широкую» компоненту спектра [15].

При фотоотбеливании узкий синглет пропадает в согласии с данными работ [10–12]. Гибель стабилизованных электронов в принципе может происходить по следующим механизмам:

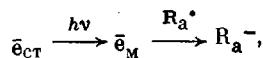




( $RH_2^+$  – радикал циклогексадиенильного типа). Таким образом, могут осуществляться два типа процессов: согласно реакции (1), взаимодействие приводит к уменьшению концентрации парамагнитных частиц; напротив, в реакции (2) их концентрация остается постоянной. Мы наблюдали, что в процессе фотоотбеливания концентрация парамагнитных частиц уменьшается в  $\sim 2$  раза. Это свидетельствует о том, что по крайней мере часть электронов расходуется в реакции (1). Под действием видимого света реакция фотоотбеливания с уменьшением концентрации парамагнитных частиц проходит также в толуоле; следовательно, и в этом случае с заряженными парамагнитными частицами также реагируют нейтральные радикалы.

Спектр образца ДСТ-30, облученного при 77 К, представлен на рис. 1, б. Он состоит из относительно узкого синглета, который накладывается на широкую неразрешенную составляющую. В широкой части спектра основной вклад принадлежит сигналу аллильных радикалов ПБ-фазы [3]. Ширина узкого синглета в ПС, ДСТ-30 и ДСТ-50 практически одинакова. Кроме того, по данным работы [3], при радиолизе статистических бутадиен-стирольных сополимеров стабилизируется меньше электронов, чем при облучении блочных. Все это свидетельствует в пользу того, что в блок-сополимерах электрон стабилизируется в основном в стирольных микродоменах.

При действии видимого света на облученный блок-сополимер происходит гибель стабилизированных электронов (исчезает узкая линия спектров). При этом концентрация парамагнитных частиц уменьшается на  $\sim 20\%$ . Согласно данным работы [3], пострадиационные процессы образования сшивок при размораживании отбеленных и неотбеленных образцов блок-сополимеров происходят по-разному, причем отбеленные образцы сшиваются хуже. Сшивание происходит только в ПБ-фазе [7], следовательно, при действии света наряду с электронами гибнут также активные частицы ПБ-фазы. Полагаем, что активные частицы могут реагировать по схеме

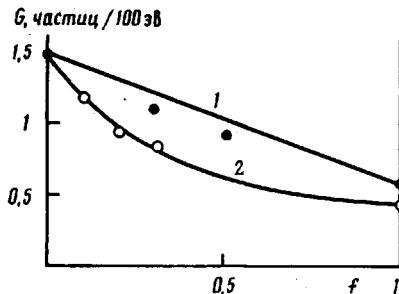


где  $R_a^+$  – аллильный радикал в ПБ-фазе. Для ряда систем рекомбинация электронов с радикалами доказана [17]. Кроме того, как уже отмечено, реакция такого типа проходит при отбеливании облученного ПС. Остается оценить возможность миграции электронов из ПС- в ПБ-фазу. В ПС, облученном до дозы 1 Мрад, концентрация парамагнитных частиц составляет  $3 \cdot 10^{17}$  радикал/ $\text{см}^3$ . При такой концентрации среднее расстояние между активными частицами при условии равномерного распределения составляет около 140 Å, в то время как радиус ПС-доменов равен 70 Å [20]. Если фотоинициированная миграция электронов происходит случайно, то выход по крайней мере части их в ПБ-фазу весьма правдоподобен. Концентрация радикалов в ПБ-фазе в несколько раз выше, чем в ПС-фазе и, следовательно, рассматриваемая рекомбинация здесь будет происходить с большей вероятностью.

Количественные исследования образования радикалов при радиолизе бутадиен-стирольных блок-сополимеров были предприняты Доулом с соавторами [2]. Из приведенных данных по выходам нейтральных радикалов в ПБ, блок-сополимерах и ПС видно, что в сополимерах выходы отличаются от аддитивных. Исходя из этого факта, Доул утверждает, что энергия возбуждения в данных системах мигрирует на относительно большие (в молекулярном масштабе) расстояния через границу раздела фаз, причем эффективность передачи энергии зависит от размеров этой границы [8].

Чтобы выяснить, как состояние границы влияет на эффективность передачи энергии, мы определили выход парамагнитных частиц в пленках

Рис. 3. Зависимость суммарного радиационно-химического выхода парамагнитных частиц  $G$  от доли  $f$  ПС или толуола в облученных при 77 К бутадиен-стирольных блок-сополимерах (1) и смесях ПБ с толуолом (2)



ДСТ-30, полученных из растворов в хлороформе и этилацетате. Согласно работе [21], эти образцы должны иметь различную структуру. В образцах из хлороформа ПС-домены диспергированы в непрерывной ПБ-фазе. В образцах из этилацетата ПС-фаза непрерывна, а ПБ-фаза дисперсна. Поверхность границы раздела фаз в этих образцах различна, и можно было бы ожидать, что концентрации парамагнитных частиц будут неодинаковы. Выходы парамагнитных частиц в образцах сополимеров, полученных из этилацетата и хлороформа, составляют соответственно  $1,12 \pm 0,12$  и  $1,15 \pm 0,09$  частиц/100 эВ. Таким образом, в пределах ошибки эксперимента эти величины совпадают.

На рис. 3 представлена зависимость суммарного выхода парамагнитных частиц в образцах от их состава. Прежде всего кратко остановимся на абсолютных величинах радиационно-химических выходов в индивидуальных полимерах. Суммарный радиационно-химический выход парамагнитных частиц в ПБ, облученном при 77 К, по нашим данным составляет  $1,5 \pm 0,2$  частиц/100 эВ. Необходимо отметить, что различными авторами приводятся существенно различающиеся величины выходов парамагнитных частиц в этом полимере: 0,2 [22], 0,8 [23], 2,1 [2]. Различия, возможно, связаны с условиями определения выходов, составом и чистотой полимеров; во всяком случае, первые два значения представляются явно заниженными. По данным работы [24], в низкомолекулярном алкене (*цис*-пентен-2) выход парамагнитных частиц составляет 1,3.

Выход парамагнитных частиц в ПС, облученном при 77 К, равен  $0,6 \pm 0,07$  частиц/100 эВ. Приводимая в работе [19] величина 0,2 частиц/100 эВ относится, по-видимому, к нейтральным радикалам; между тем, как отмечено выше, значительную долю парамагнитных частиц в этом полимере составляют стабилизированные электроны. Данные о выходах ион-радикалов, полученные при исследовании спектров поглощения облученного ПС [13], нельзя считать надежными по причинам, которые уже обсуждались ранее.

Как видно из рис. 3, отклонения от аддитивности выходов парамагнитных частиц в сополимерах не превышают 10%. Этот результат свидетельствует о том, что эффективность передачи энергии в рассматриваемых системах, вероятно, низка.

Более существенное отклонение от аддитивности в образовании нейтральных радикалов было обнаружено в работе [2]. К сожалению, авторы указанной работы не обсуждают использованный ими способ определения вклада нейтральных радикалов в суммарный спектр.

На рис. 3 представлен также выход парамагнитных частиц в смесях ПБ и толуола. Видно, что эффективность передачи энергии в этих смесях выше, чем в микродоменных блок-сополимерах. Отрицательное отклонение от аддитивности для образцов, содержащих 10 и 30 вес. % толуола, соответственно 13 и 27%. Если бы передача энергии осуществлялась на сравнительно большие (в молекулярном масштабе) расстояниях, следовало бы ожидать существенного отрицательного отклонения от аддитивности уже при достаточно малых концентрациях толуола (10% и менее) и быстрого достижения предельной эффективности передачи энергии с ростом концентрации. Именно такая «далняя» передача энергии на расстояния порядка 100 Å наблюдалась в облученных при низкой температуре алканах, содержащих в качестве добавок ароматические соединения [25].

Полученные результаты свидетельствуют в пользу молекулярного (контактного) механизма передачи энергии в исследуемых системах. Возможно, что небольшое отклонение от аддитивности для блок-сополимеров связано с передачей энергии в диффузной области. По-видимому, в бутадиен-стирольных блок-сополимерах процессы передачи энергии на относительно большие, сравнимые с размерами доменов расстояния не играют существенной роли, однако в таких системах возможна межфазная миграция активных частиц, в частности электронов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Manion J. P., Burton M.* // *J. Phys. Chem.* 1952. V. 56. № 5. P. 560.
2. *Basheer R., Dole M.* // *Radiat Phys. Chem.* 1981. V. 18. № 5/6. P. 1053.
3. *Basheer R., Dole M.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1984. V. 22. № 7. P. 1313.
4. *Basheer R., Dole M.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1983. V. 21. № 1. P. 111.
5. *Witt E.* // *J. Polymer Sci.* 1959. V. 41. P. 507.
6. *Samuels S., Wilkens C.* // *Polymer Engng Sci.* 1973. V. 13. № 4. P. 280.
7. Тугорский И. А., Кондратьев А. Н., Шаталов В. П., Финкель Э. Э. // Каучук и резина. 1973. № 11. С. 134.
8. *Basheer R., Dole M.* // *Makromolek. Chem.* 1982. B. 183. № 9. S. 2141.
9. *Baxendale J. H., Wardman P.* // *Natl. Stand. Ref. Data Syst. Natl. Bur. Stand.* 1975. Issue 50. P. 26.
10. Алфимов М. В., Школьский В. Г., Бубен И. Я. // Кинетика и катализа. 1964. Т. 5. № 2. С. 268.
11. Корицкий А. Т., Зубков А. В. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 2. С. 123.
12. Чернова И. К., Голиков В. П., Лещенко С. С., Муромцев В. И., Карпов В. Л. // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. № 4. С. 342.
13. Осинов В. П., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 17.
14. Шелухов И. П., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 2. С. 148.
15. Чернова И. К., Лещенко С. С., Голиков В. П., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2175.
16. Верти Дж., Болтон Д. Теория и практическое приложение метода ЭПР. М., 1975. С. 110.
17. Кейзер Р., Тэуи К., Уильямс Ф. // Радиационная химия макромолекул/Под ред. Доула М. М., 1978. С. 135.
18. *Ramakrishna Rao D. N., Chandra H., Symons M. C. R.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1984. № 7. P. 1201.
19. Кирюхин В. П., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 816.
20. Beecher S. E., Marker Z., Bradford R. D., Agarwal S. L. // *J. Polymer. Sci. C.* 1969. V. 26. № 2. P. 117.
21. Beaman A., Goldberg R. A., Hourston D. J. // *Polymer.* 1977. V. 18. № 1. P. 49.
22. Козлов В. Т., Тарасова З. Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 5. С. 943.
23. Махалис Ф. А. // Радиационная химия эластомеров. М., 1976. С. 23.
24. Owczarczyk A., Stachowicz W. // *Radiat. Phys. Chem.* 1977. V. 10. № 5/6. P. 319.
25. Miyazaki T. // *Intern. J. Radiat. Phys. Chem.* 1976. V. 8. № 1. P. 57.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
02.03.89

V. I. Fei'dman, A. A. Zezin, V. S. Tikhomirov, F. F. Sukhov

#### FORMATION AND REACTIONS OF PARAMAGNETIC PARTICLES IN IRRADIATED POLYSTYRENE, BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMERS AND MODEL SYSTEMS

#### Summary

Formation and photochemical reactions of paramagnetic particles in irradiated butadiene-styrene block copolymers and model systems have been studied to elucidate the features of energy transfer and migration of active particles in microheterogeneous polymer systems. The efficiency of the far energy migration in such colloidal systems is shown to be not high. Proceeding of the energy transfer between polystyrene and polybutadiene units being in the immediate contact is concluded. Photobleaching is shown to be accompanied by the reaction of electrons stabilized in polystyrene and in the polystyrene phase of block copolymers with neutral radicals, in the case of block copolymers the electrons can exit into the polybutadiene phase and interact there with allyl radicals.