

УДК 541(49+64+15)

## РОЛЬ КОМПЛЕКСА С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ПРИ РАДИОЛИЗЕ СОВМЕСТИМЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С АРОМАТИЧЕСКИМИ ВИНИЛОВЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 1993 г. Н. М. Больбит, В. Б. Тарабан

Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова  
249020 Обнинск Калужской обл.

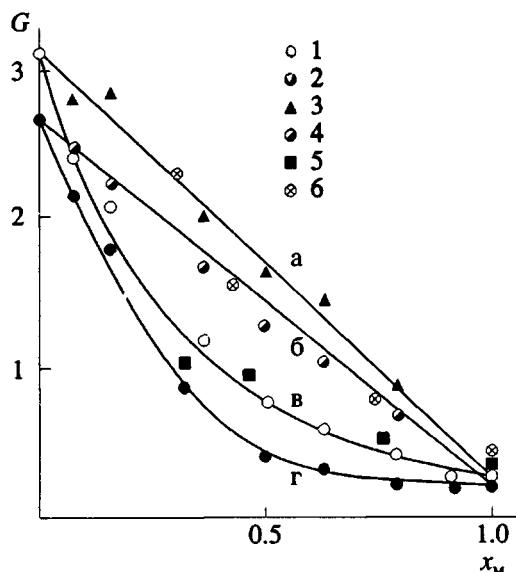
Поступила в редакцию 21.12.92 г.

С помощью методов ЭПР, оптического поглощения и люминесценции установлено, что при низкотемпературном радиолизе однофазных смесей ПС (или поливинилтолуол)–поливинилметиленовый эфир за счет акцептирования электрона межкомпонентным комплексом с переносом заряда наблюдается значительное отрицательное отклонение от аддитивности радиационно-химического выхода парамагнитных центров. В фазоразделенных смесях, приготовленных из этих же сокомпонентов, аналогичный эффект отсутствует.

Термодинамика взаимного растворения полимеров как правило требует наличия специфического взаимодействия между полимерами для образования полностью совместимых смесей. Примером такой системы является пара ПС–поливинилметиленовый эфир (ПВМЭ). Эти полимеры резко отличаются своей полярностью: ПВМЭ растворим в метаноле, который является осадителем для ПС. Однако благодаря сильному межсегментальному взаимодействию компоненты образуют истинный молекулярный раствор во всей области составов от 0 до 1 при температуре ниже 393 К [1 - 4]. Считают, что взаимодействие обусловлено образованием комплекса [O...Ph] между неподеленной электронной парой кислорода эфирной группы ПВМЭ и π-системой фенильного кольца ПС. В работе [5] были выделены характеристические полосы, отвечающие колебательным уровням комплекса с переносом заряда (КПЗ) в ИК области в совместимых пленках ПС–ПВМЭ. Комплекс [O...Ph] был ранее обнаружен в низкомолекулярных соединениях [6], а КПЗ между ПС, а также его производными и молекулярным кислородом наблюдали в работе [7]. Примечательно, что такой комплекс существует при получении пленок только из толуольного или бензольного раствора смеси полимеров, обеспечивая формирование совместимой однофазной системы. Однако из растворов в хлороформе или трихлорэтилене образуются фазоразделенные пленки из-за разрушения комплекса [5]. Такой дуализм делает эту полимерную пару уникальной моделью для изучения взаимного влияния компонентов на радиационно-химические превращения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПВМЭ, полученный фирмой "Aldrich Chemical Co" и любезно предоставленный нам проф. Е. М. Pearce из Бруклинского политехнического университета (США). Полимер очищали переосаждением гексаном из толуольного раствора и высушивали в вакууме. Методом ГПХ на приборе определяли среднечисленную молекулярную массу  $M_n = 4.6 \times 10^4$  и параметр полидисперсности  $M_w/M_n = 1.88$ . ПС марки ПСМД / Э имел следующие характеристики:  $M_n = 1.36 \times 10^5$  и  $M_w/M_n = 1.57$ . В работе также использовали образцы метилзамещенных производных ПС – поливинилтолуол (ПВТ) и поливинилксилол (ПВК). Все поливинилароматические полимеры очищали переосаждением изопропиоловым спиртом из толуольных растворов. Пленки разного состава отливали на целлофане медленным испарением растворителя в течение 3 - 4 дней с последующей сушкой в вакууме. Все пленочные образцы, приготовленные из растворов смесей поливинилароматический полимер–ПВМЭ в хлороформе, представляли собой мутные фазоразделенные системы. В то же время пленки, полученные из толуольных растворов смесей ПС–ПВМЭ и ПВТ–ПВМЭ, были прозрачными и однофазными. Коренным образом в этом отношении отличается пара ПВК–ПВМЭ, образующая фазоразделенные пленки из растворов и в толуоле и хлороформе. Стерические затруднения, связанные с наличием метильных заместителей в фенильном кольце ПВК, предотвращают частично или полностью образование комплекса, что приводит к сегрегации компонентов.

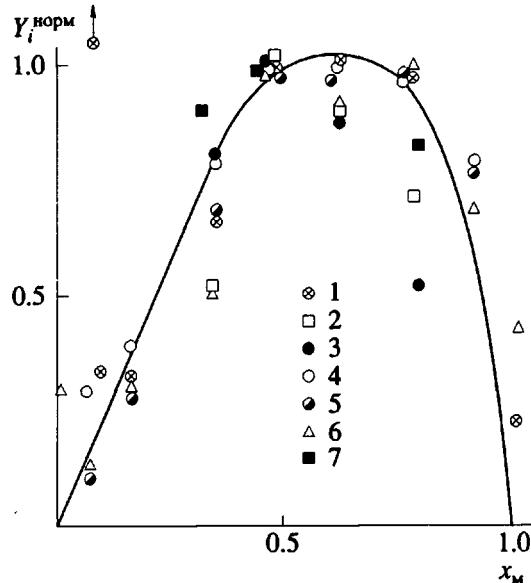


**Рис. 1.** Зависимость радиационно-химического выхода ПЦ (а, в) и нейтральных радикалов (б, г) в совместных и фазоразделенных смесях поливинилароматический полимер-ПВМЭ от молярного содержания поливинилароматического полимера  $x_m$ . Прямые а и б соответствуют аддитивному закону. Идентификация экспериментальных точек: 1 - 4 - ПС, 5 - ПВТ, 6 - ПВК; растворители: 1, 2, 5, 6 - толуол; 3, 4 - хлороформ; вид ПЦ: 1, 3, 5, 6 - ПЦ-брутто; 2, 4 -  $R^{\cdot}$ .

Облучение проводили на  $\gamma$ -установке при мощности дозы  $D = 3 - 4$  Гр/с в жидким азоте. Концентрацию и радиационно-химический выход  $G^{\text{пп}}$  парамагнитных центров (ПЦ) в облученных образцах определяли методом ЭГР [8], а радиационно-химический выход заряженных парамагнитных частиц  $G^{\text{ион}}$  и стабилизированных радикалов  $G^{\cdot}$  рассчитывали по разности  $G^{\text{пп}}$  до и после фотоотбеливания ( $G^{\text{пп}} = G^{\cdot} + G^{\text{ион}}$ ). Отсвечивание захваченных зарядов проводили на установке ЛОС-2 светом с  $\lambda > 340$  нм в течение 30 мин. Сведения о стабилизированных зарядах получали из спектров оптического поглощения при 77 К пленок, облученных дозой 15 кГр в жидким азоте, на спектрофотометре "Unicam SP-700". Спектры испускания люминесценции исходных пленок регистрировали на установке СДЛ-2 в режиме счета фотонов, а спектры поглощения – на спектрофотометре "Scopcord M-40".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость  $G^{\text{пп}}$  и  $G^{\cdot}$  от молярного состава  $x_m$  практически не отклоняется от закона аддитивности в фазоразделенных системах (рис. 1,



**Рис. 2.** Зависимость от молярного состава нормированных характеристик исходных и облученных совместных пленок ПС-ПВМЭ ( $Y_i^{\text{норм}}$ ): 1 –  $I_m/I_D$ ; 2 – концентрация КПЗ (ОП при  $\lambda = 270$  нм); 3 – концентрация анион-радикалов (ОП при  $\lambda = 405$  нм); 4 –  $|\Delta G^{\text{пп}}|/G_{\text{ад}}^{\text{пп}}$ ; 5 –  $|\Delta G^{\cdot}|/G_{\text{ад}}^{\cdot}$ ; 6 –  $G^{\text{ион}}/G^{\text{пп}}$ ; 7 – точки относятся к однофазным смесям на основе ПВТ. Остальные пояснения в тексте.

прямые 1, 2). При более внимательном анализе рис. 1 видно, что для отлитых из толуола пленок ПВК + ПВМЭ имеет место конечное отклонение значений  $G^{\text{пп}}$  от аддитивных. По-видимому, определенная доля этих образцов все-таки находится в состоянии взаимного растворения. Можно сделать вывод, что процессы межфазного переноса энергии в сегрегированных системах практически отсутствуют из-за малых величин межфазной поверхности дисперсных частиц, поэтому полный выход  $G_{\text{ад}}$  выражается обычной линейной комбинацией  $G_{\text{ад}} = x_m G' + (1 - x_m) G_{\text{ПВМЭ}}$  ( $G'$  – радиационно-химический выход поливинилароматического полимера). Напротив, для однофазных совместных пленок ПС + ПВМЭ и ПВТ + ПВМЭ, отлитых из толуольного раствора, имеет место отрицательное отклонение от аддитивности  $\Delta G = G - G_{\text{ад}}$  для брутто выхода как парамагнитных частиц, так и незаряженных радикалов (рис. 1, кривые 3, 4).

Данные рис. 1 нагляднее представить в преобразованном виде. С этой целью для каждого образца с составом  $0 < x_m < 1$  величины  $Y_1 = |\Delta G^{\text{пп}}|/G_{\text{ад}}^{\text{пп}}$ ,  $Y_2 = |\Delta G^{\cdot}|/G_{\text{ад}}^{\cdot}$ ,  $Y_3 = G^{\text{ион}}/G^{\text{пп}}$  нормировали на соответствующее значение  $Y_i$  для образца с  $x_m = 0.5$ :

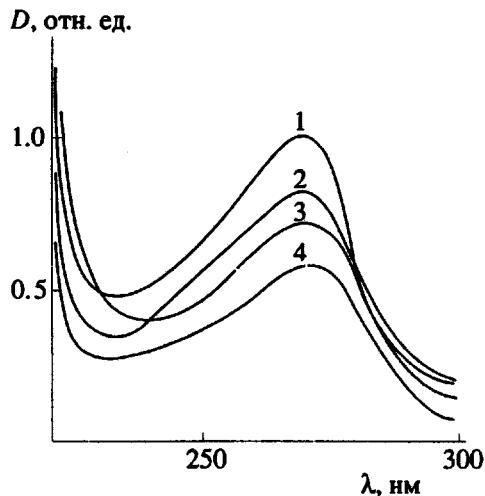


Рис. 3. Спектры оптического поглощения КПЗ в однофазных смесях ПС-ПВМЭ с молярным содержанием ПС 0.50 (1); 0.63 (2); 0.79 (3) и 0.36 (4).

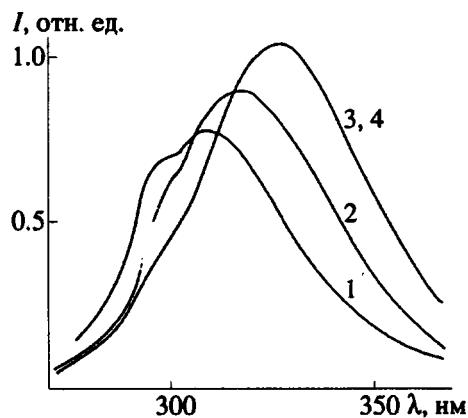


Рис. 4. Спектры люминесценции пленок ПС-ПВМЭ, отлитых из толуола (1-3) и хлороформа (4), с молярным содержанием ПС: 1 - 0.36; 2 - 0.63; 3 - 1.0; 4 -  $0 < x_m < 1$ . Спектры не корректированы,  $\lambda_e = 260$  нм.

$Y_i^{\text{норм}} = Y_i(x_m)/Y_i(0.5)$ . Полученным таким образом точкам с неплохой точностью отвечает обобщенная кривая с максимумом в окрестности  $x_m = 0.5$  (рис. 2), т.е. взаимное влияние сокомпонентов при радиолизе однофазных смесей носит экстремальный характер в зависимости от состава. Механизм межкомпонентного переноса энергии включает соответствующие носители, их источники и акцепторы. Особенностью изучаемой системы является наличие КПЗ, концентрация которых пропорциональна концентрации независимых компонентов в смеси, а именно  $[\text{КПЗ}] \sim x_m(1 - x_m)$ , и проходит через максимум при

$x_m = 0.5$ . То обстоятельство, что радиационные эффекты  $Y_1 - Y_3$  также имеют максимум в этой области состава, наводит на мысль, что КПЗ играют активную роль в процессах переноса и диссипации энергии. Посредством компьютерной обработки спектров поглощения в УФ области индивидуальных компонентов и их однофазных смесей была выделена специфическая полоса поглощения КПЗ с  $\lambda_m = 270$  нм (рис. 3). Используя величины оптической плотности (ОП) в максимуме ( $\text{ОП} \sim 0.1$ ) при толщине пленки 10 мкм и значение  $\epsilon_m \approx 10^3$  моль<sup>-1</sup> л/см [14], получаем концентрацию КПЗ  $\sim 10^{-1}$  моль/л, что сравнимо с концентрацией парамагнитных стабилизированных продуктов радиолиза ( $10^{-2} - 10^{-1}$  моль/л) в диапазоне использованных в эксперименте поглощенных доз  $10 < D < 30$  кГр. Приведенная концентрация КПЗ  $Y_4^{\text{норм}} = \text{ОП}(x_m)/\text{ОП}(0.5)$  действительно экстремальным образом зависит от состава смеси (рис. 2, точки 2).

Комплекс [O...Ph] является акцептором возбуждения и заряда. Часть электронной плотности  $\pi$ -системы фенильного кольца ПС оттянута эфирным кислородом ПВМЭ. В результате КПЗ должен быть эффективной ловушкой зарядов даже в основном состоянии. При поглощении УФ кванта подходящей длины волны осуществляется более полный перенос электрона от донора к акцептору. Новое состояние вызывает поляризационно-ориентационную перестройку окружения, что приводит к еще большему углублению ловушки [9]. Поэтому приведенная доля ионной составляющей в брутто-выходе ПЦ  $Y_3^{\text{норм}}$  при варьировании состава однофазных смесей проходит через максимум симбатно с концентрацией КПЗ (рис. 2, точки 6).

Чувствительным к присутствию КПЗ показателем оказалось отношение интенсивностей мономерной  $I_m$  и эксимерной  $I_D$  люминесценции. Спектры флуоресценции исходных совместимых пленок при возбуждении светом  $\lambda_e = 260$  нм имеют полосы мономерного ( $\lambda_m = 290$  нм) и эксимерного ( $\lambda_D = 310 - 330$  нм) свечения (рис. 4). Следует отметить, что наблюдаемое на рис. 4 коротковолновое смещение максимума эксимерной флуоресценции при увеличении концентрации ПВМЭ связано с сольватацией ПС-звеньев полярными звеньями сокомпонента – эффект, известный для систем ПС-растворитель [10].

Точки, соответствующие нормированному отношению  $Y_5^{\text{норм}} = (I_m[x_m]/I_D[x_m])/(I_m[0.5]/I_D[0.5])$ , ложатся на обобщенную кривую с сильным отклонением вблизи  $x_m = 0$  (рис. 2, точки 1). Такой вид зависимости можно объяснить следующим образом. Во-первых, величина отношения  $I_m/I_D$  при растворении ПС в неполярном растворителе зависит от концентрации раствора по закону типа

гиперболического. В пленочных образцах, когда вторым компонентом твердого раствора является сильно полярный ПВМЭ, процесс разбавления, т.е. уменьшения  $x_m$ , сопровождается изменением энергетического набора эксимеров вплоть до полного разрушения части эксимерообразующих мест. А поскольку взаимное растворение смеси определенного состава вызвано образованием соответствующего количества КПЗ, следует признать, что обратная концентрация  $c_D^{-1}$  также есть функция [КПЗ] или  $x_m(1 - x_m)$ . Таким образом, отношение  $I_m/I_D$  в первом приближении пропорционально суперпозиции двух функций состава, подобно тому как складываются вероятности зависимых событий

$$I_m/I_D \sim K_1/x_m + K_2 x_m(1 - x_m),$$

причем коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  связаны между собой. Важно, что по порядку величины  $c_D$  и [КПЗ] одинаковы [11].

Идентификация стабилизированных при низкотемпературном радиолизе зарядов достигается с помощью анализа спектров оптического поглощения облученных пленок, зарегистрированных при 77 К. В разностных спектрах однофазных образцов наблюдается специфическая полоса поглощения с  $\lambda_m = 405$  нм, которую относят к анион-радикалам ПС [12, 13]. Поскольку фенильное кольцо КПЗ в основном и возбужденном состоянии обладает повышенным сродством к электрону, захват вторичного электрона такой ловушкой приводит к образованию анион-радикала ПС. Зависимость интенсивности полосы  $\lambda_m = 405$  нм и соответственно концентрации анион-радикалов от состава носит экстремальный характер (рис. 2, точки 3).

Чтобы обосновать механизм низкотемпературного радиолиза однофазных смесей поливинилароматический полимер-ПВМЭ необходимо к комплексу приведенных данных присовокупить следующие сведения. Радиационно-химический выход ПЦ в ПВМЭ на порядок выше, чем в поливинилароматическом полимере, так что наличие значительного отрицательного отклонения  $\Delta G/G_{ad} = 0.5$  в совместимых системах этих полимеров можно трактовать как "защиту" ПВМЭ ароматическим компонентом. ПВМЭ является сшивющимся полимером. Доза гелеобразования в нем при комнатной температуре довольно мала — 25 кГр, так что радиационные повреждения в ПВМЭ, по-видимому, преимущественно локализуются в эфирной группе. В литературе отсутствуют сведения о механизме радиолиза собственно ПВМЭ, поэтому мы вынуждены адресоватьсь к данным по радиолизу простых эфиров [14, гл. 8]. Для этих соединений обнаружено, что с наибольшим выходом образуются продукты разрыва связи С—O.

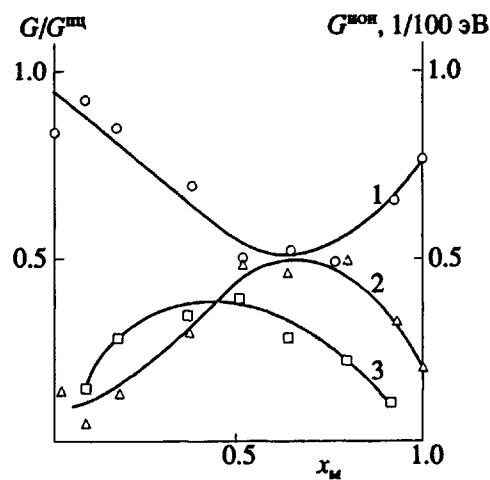
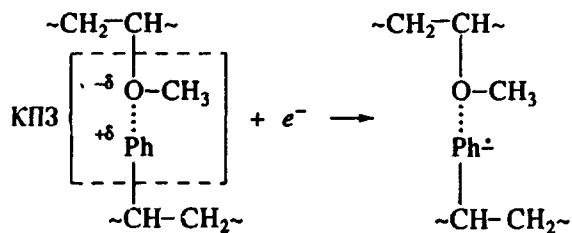


Рис. 5. Кривые зависимости доли нейтральных (1) и заряженных (2) радикалов в общем выходе ПЦ и выхода ион-радикалов (3) от молярного состава совместимых смесей ПС-ПВМЭ.

Отмечается также эффективное участие сольватированного электрона в реакциях как простого и диссоциативного присоединения, так и рекомбинации с противоионом (катион-радикалом и оксониевым ионом) с образованием ПЦ. Резонно допустить, что реакции электрона играют определяющую роль и при радиолизе ПВМЭ. Существование межкомпонентного комплекса в молекулярном растворе поливинилароматический полимер-ПВМЭ выводит из "игры" часть активных электронов путем их захвата



В свою очередь нейтрализация анион-радикала ПС в результате быстрой миграции дырки заканчивается высокоеффективной дезактивацией возбужденного состояния в излучательных и безызлучательных процессах, не приводящих к образованию ПЦ. Освобождение электрона также может происходить в результате поглощения этим анион-радикалом кванта с энергией, близкой к резонансной.

Как следует из рис. 5, в совместимых смесях доля заряженных ПЦ при варьировании состава (кривая 2) проходит через максимум в области  $0.5 < x_m < 0.7$ , в то время как доля нейтральных

стабилизированных радикалов имеет в этом же интервале минимум (кривая 1). Одновременно экстремальным же образом изменяется абсолютный выход ион-радикалов (кривая 3). Эти факты можно трактовать следующим образом. В срединной области состава, где концентрация КПЗ максимальна, их действие при радиолизе двояко: на ранних стадиях превращения первичных активаций комплексы по реакции захвата электрона подавляют темп генерирования радикалов ( $10^{-13}$  -  $10^{-11}$  с), а на более поздних выступают в роли эффективного захватчика зарядов.

КПЗ обладает предельной для данной пары донор-акцептор степенью разделения зарядов в основном состоянии. Однако кроме локализованных комплексов в однофазном твердом растворе существуют области размером порядка флуктуаций концентрации, содержащие сольватированные эфирными группами фенильные кольца с различной (но значительно меньшей, чем в КПЗ) степенью разделения зарядов и поляризацией. Об этом свидетельствует широкое распределение по энергии связи эксимеров, уже упоминавшееся в связи с люминесценцией однофазных пленок. Электрон, попавший в такую относительно мелкую протяженную ловушку, имеет повышенную подвижность и благодаря этому повышенную активность в реакции рекомбинации с положительным зарядом. В результате делокализованная сольват-дипольная ловушка обладает пониженной по сравнению с не участвующими в сольватации эфирными группами способностью захватывать электрон, а также меньшей по сравнению с КПЗ способностью ингибировать образование нейтральных радикалов и стабилизировать электрон. Очевидно, что по мере падения концентрации комплексов роль сольват-ловушек возрастает и происходит перераспределение в суммарном выходе стабильных продуктов радиолиза в пользу незаряженных радикалов при одновременном уменьшении абсолютного выхода ион-радикалов (рис. 5). В фазоразделенных смесях доля ионной компоненты, напротив, сохраняется практически постоянной.

Мы полагаем, что именно с этими эффектами связано наблюдающееся для однофазных систем падение выхода ПЦ в области поглощенных доз  $D_n > 30$  кГр (это явление отсутствует в двухфазных системах). В самом деле, по мере увеличения  $D_n$  происходит частичное заполнение совокупной

емкости КПЗ, которое и приводит к возрастанию роли делокализованных сольват-ловушек. Благодаря этому падает выход стабилизированных ион-радикалов и общий выход парамагнитных частиц.

Авторы искренне благодарны проф. Е.М. Pearce, без доблого участия которого эта работа не могла бы состояться.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bank M., Leffingwell J., Thies C. // Macromolecules. 1971. V. 4. No. 1. P. 43.
2. Kwei T.K., Nishi T., Roberts R.F. // Macromolecules. 1974. V. 7. No. 3. P. 667.
3. Gelles R., Frank G.W. // Macromolecules. 1982. V. 15. No. 6. P. 1486.
4. Park H., Pearce E.M., Kwei T.K. // Macromolecules. 1990. V. 23. No. 2. P. 167.
5. Garcia D.E.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. No. 2. P. 107.
6. Rastogi R.P., Nath J., Yadara R.B. // Ind. J. Chem. 1970. V. 8. No. 3. P. 541.
7. Rabek J.F., Sanetra J., Ranby B. // Macromolecules. 1986. V. 19. No. 6. P. 1674.
8. Больбит И.М., Корнеев Ю.Н., Изюмников А.Л., Клинишонт Э.Р. // Высокомолек соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С.147.
9. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967.
10. Nishihara T., Kaneko M. // Makromol. Chem. 1969. B. 124. No. 1. S. 84.
11. Coulter D.R., Gupta A., Yavrowian A., Scott G.W., O'Connor D., Vogl O., Li S.-C. // Macromolecules. 1986. V. 19. No. 4. P. 1227.
12. Siegel S., Stewart T. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. No. 4. P. 503.
13. Щелухов И.П., Жданов Г.С., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 2. С. 148.
14. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986.

# The Role of Charge-Transfer Complex in Radiolysis of Compatible Mixtures of Polyvinylmethyl Ester and Aromatic Vinyl Monomers

N. M. Bol'bit and V. B. Taraban

*Branch of Karpov Research Physico-Chemical Institute, Obninsk, Kaluga oblast, 249020 Russia*

**Abstract** – It was found with ESR, optical absorption and luminescence methods that substantial negative deviation from additivity of radiochemical yield of paramagnetic centers is observed at low-temperature radiolysis of single-phase mixtures of PS (or polyvinyltoluene) and polyvinylmethyl ester due to electron capture by intercomponent electron-transfer complex. In phase-separated mixtures of the same components the effect is not observed.