

УДК 541(64+15).539.1

МЕЖФАЗНАЯ МИГРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ¹

© 1995 г. А. А. Зезин, В. И. Фельдман, Ф. Ф. Сухов

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

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 25.01.94 г.

Методом ЭПР исследовано образование парамагнитных частиц в γ-облученных микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок-сополимерах различного состава. Показано, что отрицательное отклонение радиационно-химического выхода парамагнитных частиц от аддитивности максимально для образцов с большим содержанием ПС (60 - 80%). Анализ состава парамагнитных частиц позволил сделать вывод о межфазных реакциях электронов, образующихся в ПС-матрице, с аллильными радикалами полибутадиеновых доменов.

Одной из важных проблем радиационной химии структурно-неоднородных полимерных систем является проблема селективности протекающих в них под действием облучения химических реакций и структурных перестроек. Несмотря на то, что первичное поглощение энергии ионизирующего излучения в органических материалах неизбирательно, механизмы ее дальнейшего превращения обеспечивают во многих случаях локализацию химических и структурных изменений в определенных микрообластях системы. С этой точки зрения особенно интересно изучение микрогетерогенных объектов, в которых характерный размер микроструктурных неоднородностей сопоставим с расстояниями миграции заряда, возбуждения и активных частиц. К объектам такого рода относятся бутадиен-стирольные блок-сополимеры. В работах [1 - 7] обсуждалась проблема передачи энергии от ПБ-компоненты к ПС в этих системах. Высказывались различные точки зрения: передача энергии осуществляется на сравнительно большие в молекулярном масштабе расстояния [1, 4] или энергия передается только в местах непосредственного контакта ПС- и ПБ-звеньев [2, 3, 6 - 8]. Однако конкретные механизмы передачи энергии в указанных работах не рассматривались.

Исследование образования парамагнитных частиц в низкомолекулярных стеклообразных алкан-ароматических смесях [9] (гептен-3-толуол) позволило сделать следующий вывод: наблюдаемое отклонение от аддитивности в зависимости выходов парамагнитных частиц от состава системы связано с контактной передачей положительного заряда. Эффективность такого про-

цесса в системах с выраженным фазовым разделением не может быть велика. В работе [7] было показано, что в микрогетерогенных блок-сополимерах с характерным размером микродоменов около 10 нм и содержанием ПС-компонента до 50% выходы парамагнитных частиц действительно близки к аддитивным. Однако для получения более полной информации о влиянии микрогетерогенности на радиационно-химические процессы в блок-сополимерах необходимо иметь количественные данные о возможных неаддитивных эффектах во всем диапазоне изменения состава систем с контролируемой микрофазовой морфологией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали бутадиен-стирольные блок-сополимеры ДСТ-30, ДБ-531, ДБ-534, Д-8, ДСТ-50, ДСТ-70, Ш-44 и ДСТ-85; полибутадиен СКД-ЛР; полистирол ПСМД-Э. Относительное содержание компонентов в образцах блок-сополимеров представлено в таблице. Методика очистки полимеров приведена в работе [7]. Образцы блок-сополимеров получали испарением из растворов в бензole и толуоле. По данным измерений малоуглового рентгеновского рассеяния размеры доменов образцов лежат в пределах от 8 до 12 нм, а расстояния между центрами доменов от 19 до 37 нм.

Экспериментальные данные по ММ, структуре, температурам стеклования микрофаз и изомерному составу ПБ-фаз используемых в работе материалов, полученные методами ГПХ, малоуглового рентгеновского рассеяния, ДСК и ИК-спектроскопии, обсуждаются в работе [10]. Результаты структурных исследований свидетель-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-04-4684).

ствуют о том, что используемые образцы характеризуются в основном выраженным микрофазным разделением и регулярностью структуры. Однако структуры образцов ДСТ-70 и ДБ-534 обладают некоторыми специфическими чертами: в образце ДСТ-70 реализуется структура с достаточно широким распределением по размерам, форме и взаимному расположению микродоменов, а образец ДБ-534 характеризуется более высокой степенью фазового смешения компонентов.

Образцы дегазировали до остаточного давления 0.13 Па и облучали в ампулах из стекла марки СК-4Б на γ -установке ^{60}Co при 77 К. Дозу облучения варьировали от 11 до 60 кГр при мощности дозы 60 кГр/ч. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре X -диапазона с ВЧ-модуляцией 100 кГц. Уровень СВЧ мощности выбирали такой, при котором отсутствовал эффект насыщения сигнала (как правило около 5 мкВт). Методика определения выходов парамагнитных частиц описана в работе [7].

Для анализа состава образующихся парамагнитных частиц использовалась программа, описанная в работе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость суммарного радиационно-химического выхода ПМЧ от состава бутадиен-стирольных блок-сополимеров. Значения выхода с указанием среднеквадратичных отклонений приведены в таблице.

Обращает на себя внимание вид представленной зависимости. Отрицательное отклонение от аддитивности становится хорошо заметным для образцов с содержанием ПС 66 - 82%.

Подобный характер кривой невозможно объяснить процессами передачи энергии от ПБ-к ПС-звеньям. Как уже отмечалось, передача энергии в низкомолекулярных алken-ароматических смесях происходит на расстояние около 0.3 нм и обусловлена контактной передачей положительного заряда (дырки) [9]. Для исследуемых образцов со средними размерами микродоменов порядка 10 нм эти процессы не могут оказывать заметного влияния на отклонение от аддитивности в выходах парамагнитных частиц.

Сравнение экспериментальных спектров блок-сополимеров с модельными аддитивными спектрами позволяет сделать определенные заключения о природе неаддитивности образования парамагнитных частиц. На рис. 2 приведен спектр ЭПР образца ДСТ-50, содержащего 67% ПС и облученного до дозы 12 кГр. В согласии с данными работ [1, 5, 7] в спектре хорошо виден относительно узкий синглет электронов, стабилизованных в ПС-микрофазе, и широкая составляющая аллильных радикалов ПБ-доменов.

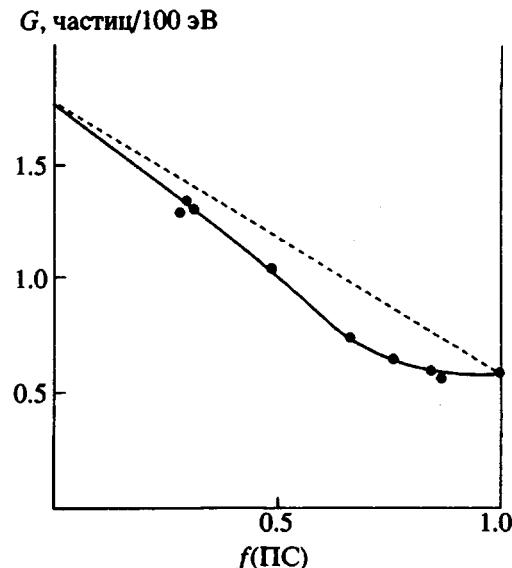


Рис. 1. Зависимость суммарного радиационно-химического выхода парамагнитных частиц G от электронной доли полистирола f в блок-сополимерах.

В разностном спектре (рис. 2в), полученном вычитанием спектра реального образца из аддитивного спектра (рис. 2б), наблюдается широкий сигнал, соответствующий аллильным радикалам, и более узкий синглет стабилизованных электронов.

Подобные разности были получены также для образцов ДСТ-70 и Ш-44. Разностные спектры, содержащие аллильные радикалы и стабилизованные электроны, получаются и при других дозах (до 100 кГр). Таким образом, отклонение от аддитивности обусловлено подавлением образо-

Суммарные радиационно-химические выходы парамагнитных частиц при радиолизе бутадиен-стирольных блок-сополимеров при 77 К

Образец	Содержание ПС, мас. %	Радиационно-химический выход, частиц/100 эВ
ПБ	0	1.83 ± 0.16
ДБ-534	27	1.29 ± 0.16
ДБ-531	28	1.41 ± 0.15
ДСТ-30	29	1.38 ± 0.12
Д-8	48	1.05 ± 0.12
ДСТ-50	67	0.71 ± 0.11
ДСТ-70	75	0.58 ± 0.09
Ш-44	82	0.59 ± 0.07
ДСТ-85	86	0.57 ± 0.13
ПС	100	0.58 ± 0.10

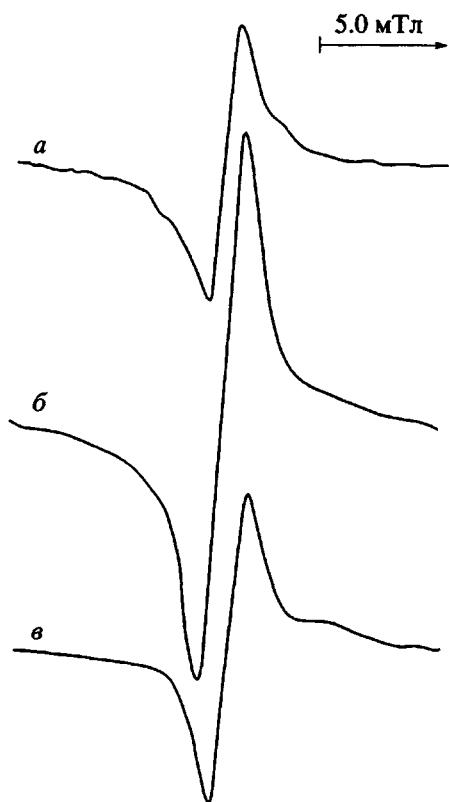


Рис. 2. Спектр ЭПР облученного при 77 К до дозы 12 кГр образца ДСТ-50 (а), модельный аддитивный спектр для этого блок-сополимера (б) и разностный спектр, полученный вычитанием экспериментального спектра образца ДСТ-50 из модельного аддитивного спектра (в).

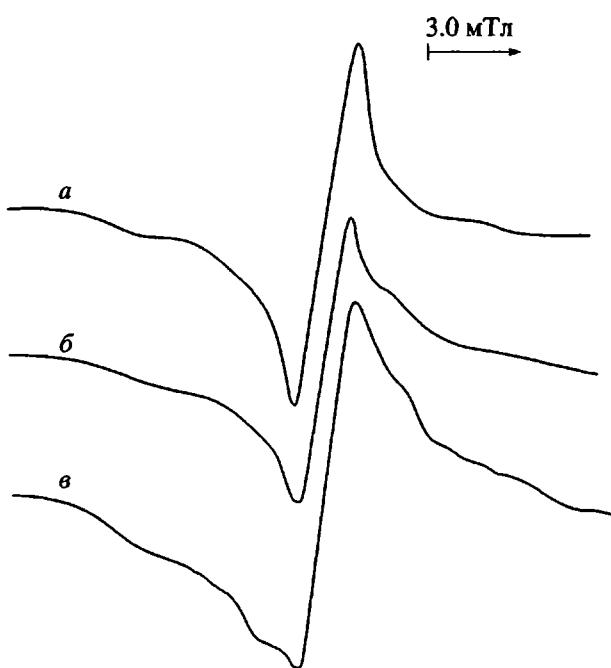


Рис. 3. Спектры ЭПР образцов ДСТ-50, облученных при 77 К до доз 12 (а), 32 (б) и 58 кГр (в).

вания не только нейтральных радикалов в ПБ-доменах (как это должно происходить при передаче энергии, независимо от предполагаемого механизма), но и стабилизированных электронов в микрофазах ПС. Наиболее логичным объяснением этого неожиданного результата представляется интерпретация, связанная с протеканием межфазной реакции электронов, образующихся в ПС-микрофазе, с аллильными радикалами ПБ-доменов.

Первичный выход ион-электронных пар в большинстве органических соединений находится в пределах 3 - 5 пар/100 эВ. Эксперименты с акцепторами электронов показывают, что существенная часть образующихся в ПС электронов (более 10%) может мигрировать на расстояния по крайней мере в несколько нанометров [10]. Это сравнимо по масштабам с размерами микродоменов исследуемых образцов. Анализ стабилизирующихся в ПС парамагнитных частиц позволил сделать вывод, что образующиеся при облучении ПС электроны вступают в частности в реакции с нейтральными радикалами [11] с образованием диамагнитных частиц. Выход нейтральных радикалов ПБ в ~6 раз выше, чем в ПС [7], поэтому облученные микродомены ПБ можно рассматривать как локальные области с повышенной концентрацией акцепторов электронов. В этой фазе реакции электронов с радикалами должны проходить с большей вероятностью, чем в ПС-фазе. Поэтому наличие ПБ-доменов может увеличивать вероятность реакций с радикалами для электронов, образующихся в том числе и в ПС-части сополимеров. Выход аллильных радикалов в ПБ 1.83, а электронов, способных мигрировать на значительные расстояния в ПС, по приведенной выше оценке ~0.3 - 0.5 частиц/100 эВ, поэтому эффект может быть отчетливо заметен в образцах, в которых доля ПС выше, чем ПБ.

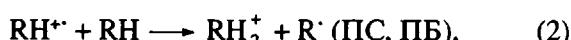
На рис. 3 представлены спектры ЭПР блок-сополимера ДСТ-50, облученного до доз 12, 32 и 58 кГр. Хорошо видно, что с ростом дозы форма спектра заметно меняется. Приведенная к дозе концентрация стабилизированных электронов уменьшается. Аналогичный эффект наблюдается также в индивидуальном ПС [11]. При дозах 32 кГр и выше в спектрах становятся хорошо заметны циклогексадиенильные и бензильные радикалы из ПС-доменов.

Использование компьютерного вычитания позволяет провести идентификацию состава ПМЧ, стабилизирующихся в ПС-доменах сополимеров. Спектр парамагнитных частиц, стабилизирующихся в доменах ПС, может быть получен вычитанием из спектра облученного блок-сополимера сигнала радикалов, образующихся в ПБ-части (с учетом неаддитивности в образовании аллильных радикалов). Соответствующие разностные спектры для образцов ДСТ-50, облученных до доз 26 и 50 кГр, а также спектры облу-

ченного ПС приведены на рис. 4. Хорошо видно, что при одинаковых дозах относительное содержание стабилизированных электронов и нейтральных радикалов в ПС и блок-сополимере различно. В спектре облученных блок-сополимеров отношение интенсивности сигналов нейтральных радикалов (бензильного и циклогексадиенильного типа [11]) к интенсивности сигнала стабилизированных электронов больше, чем в индивидуальном полимере.

Проведенный анализ состава парамагнитных частиц в блок-сополимерах позволяет сделать определенные заключения о механизме образования и стабилизации активных частиц в рассматриваемых микрогетерогенных системах. Логично считать, что первичные процессы образования парамагнитных частиц в микрофазах блок-сополимеров происходят так же, как и в индивидуальных полимерах. Эти реакции подробно рассмотрены в работах [9 - 11], результаты которых позволяют утверждать, что нейтральные радикалы в ПС и в ПБ образуются преимущественно из первичных катион-радикалов.

Однако способность вторичных электронов, образующихся при радиолизе микрогетерогенных систем, мигрировать на расстояния, сопоставимые с размерами микрофаз, приводит, в частности, к тому, что электроны, образующиеся в ПС-матрице, реагируют с аллильными радикалами ПБ-доменов, давая диамагнитные ионы. Результатом такой межфазной миграции является наблюдаемое снижение выхода стабилизированных электронов в ПС-микрофазе (по сравнению с бесконечными доменами гомополимеров). С учетом этого эффекта общая схема радиационно-химических процессов в блок-сополимерах может быть представлена следующим образом:



где RH_2 – циклогексадиенильные радикалы, R_{benz}^\cdot – бензильные радикалы, R_{allyl}^\cdot – аллильные радикалы; обозначения в скобках относятся к фазам, в которых проходят данные реакции.

Обращает на себя внимание сложный характер зависимости выхода парамагнитных частиц от состава сополимеров. Как уже отмечалось, отрицательное отклонение от аддитивности заметно возрастает при больших содержаниях ПС (60 - 80%). Такое поведение системы можно

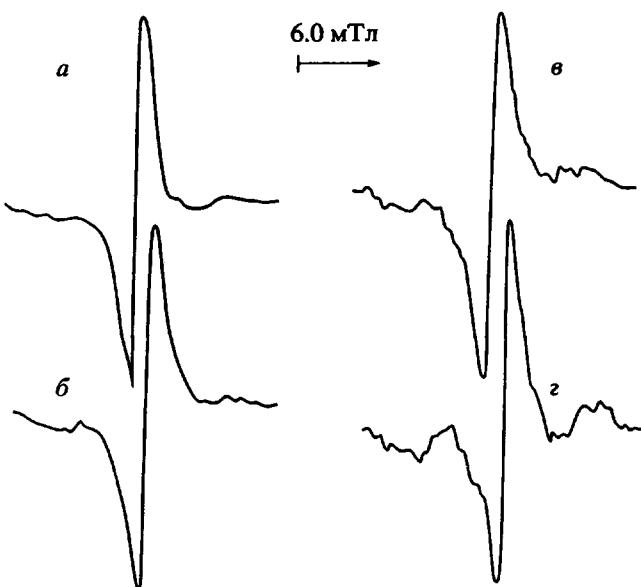


Рис. 4. Спектры ЭПР ПС, облученного до дозы 26 (a) и 50 кГр (b), и парамагнитных частиц, стабилизованных в ПС-части блок-сополимера ДСТ-50, облученного 26 (c) и 50 кГр (d).

связать с ее структурно-морфологическими особенностями.

Очевидно, что эффективность межфазной миграции электронов, обеспечивающей наблюдаемое отклонение от аддитивности в образовании парамагнитных частиц, в общем случае должна зависеть от размера и формы микродоменов. Для строгого количественного анализа подобных эффектов необходима информация о распределении вторичных электронов по пробегам, механизме их межфазного транспорта и относительных вероятностях всех процессов захвата "горячих" и тепловых электронов различными частицами и структурными ловушками. Решение подобной задачи с оптимизацией многих параметров на основе ограниченного набора экспериментальных данных не представляется возможным. Поэтому мы ограничимся рассмотрением чисто качественных аспектов влияния морфологии на межфазную миграцию электронов. При этом будем исходить из представлений о типичной морфологии образцов блок-сополимеров различного состава [12].

При содержании ПС-компонента до ~30% наиболее характерной является сферическая морфология доменов ПС, расположенных в непрерывной матрице ПБ. Вероятность выхода вторичных электронов в микрофазу ПБ для сферической геометрии микрофазы источника (ПС), очевидно, должна быть минимальной. При увеличении доли ПБ-компонента до 40 - 60% происходит переход от сферической морфологии к ламелярной, что должно привести к росту веро-

ятности межфазной миграции электронов (и следовательно, их гибели в микрофазе ПБ). Именно этот морфологический эффект может объяснять наличие перегиба на зависимости выхода парамагнитных частиц от состава системы. Отметим, что дальнейшие исследования влияния микрофазовой морфологии двухкомпонентных систем на эффективность межфазных процессов и возможностей морфологического регулирования селективности радиационно-химических процессов в таких системах представляют самостоятельный интерес.

Полученные данные позволяют вернуться к интерпретации неаддитивных эффектов в менее сегрегированных бутадиен-стирольных полимерных системах, исследованных ранее [2, 5, 6, 8].

Несмотря на то, что толул является эффективным тушителем синглетных возбуждений [13] в смесях с гексеном и пентеном, при радиолизе таких систем выходы газообразных продуктов и парамагнитных частиц отклоняются от правила аддитивности в гораздо меньшей степени, чем в случае алкан-ароматических смесей [14]. "Защитные эффекты", проявляющиеся в ингибировании сшивания и снижении выходов парамагнитных частиц, обнаруженные в менее сегрегированных полимерных системах (статистические сополимеры [2, 8] и блок-сополимеры с низкой ММ [5, 6]) могут быть связаны не только с передачей энергии, механизм которой практически не обсуждается в упомянутых работах. В значительной степени неаддитивные эффекты можно объяснить реакцией (6), которая должна проходить с большей эффективностью, чем в блок-сополимерах с фазовым разделением, как из-за уменьшения средних расстояний миграции электрона до других активных частиц, так и вследствие уменьшения концентрации димерных заготовок, на которых способны стабилизироваться электроны в ПС-части [1, 7, 11].

Такой подход позволяет также объяснить не большое влияние изменения структуры блок-сополимеров с относительно малым содержанием ПС на образование парамагнитных частиц при их радиолизе. Этот результат может быть продемонстрирован на примере образцов ДБ-531 и ДБ-534, имеющих близкий состав (таблица), но различающихся по своей микроструктуре. В случае ДБ-534 реализуется структура с частичным фазовым смешением, а в ДБ-531 – более выраженное фазовое разделение компонентов; размер доменов ПС в ДБ-531 в 1.5 раза больше, чем в ДБ-534 (радиусы доменов 11.8 и 8.0 нм соответственно [10]). Однако состав и выходы парамагнитных частиц в этих образцах различаются

мало, причем выходы близки к аддитивным значениям. Если предположить, что "защитный эффект" обусловлен передачей энергии от ПБ к ПС, как это принимается в ряде работ [4 - 6], то эффективность такой "защиты" должна заметно возрастать при переходе к образцу с большим фазовым смешением и меньшими размерами доменов (ДБ-534). В то же время для механизма, обсуждаемого в настоящей работе, неаддитивные эффекты вообще должны быть сравнительно слабо выражены в образцах с малым содержанием ПС, а изменение размеров микродоменов в указанных пределах незначительно скажется на изменении вероятности межфазной миграции электронов.

В заключение необходимо отметить, что обнаруженный неаддитивный эффект весьма необычен для радиационной химии двухкомпонентных полимерных систем. Принципиальным его отличием от известных процессов передачи заряда и возбуждения является то, что при этом наблюдается как бы "взаимная защита" компонентов (концентрация парамагнитных частиц по сравнению с индивидуальными полимерами уменьшается как в ПБ, так и в ПС-микрофазе).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basheer R., Dole M. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. № 5/6. P. 1053.
2. Samuels S., Wilkens C. // Polym. Eng. Sci. 1973. V. 15. № 4. P. 280.
3. Туторский И.А., Кондратьев А.Н., Шаталов В.П., Финкель Э.Э. // Каучук и резина. 1973. № 11. С. 134.
4. Basheer R., Dole M. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 9. S. 2141.
5. Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н., Изюмников А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 147.
6. Больбит Н.М., Корнеев Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 799.
7. Фельдман В.И., Зезин А.А., Тихомиров В.С., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1405.
8. Witt E. // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. P. 507.
9. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 1. С. 99.
10. Зезин А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1992.
11. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 925.
12. Blok and Graft Copolymers / Ed. by Barkers J.S., Weiss W. Siracuse: Siracuse Univ. Press, 1973.
13. Miyazaki T., Yamamoto M. // Radiat. Phys. Chem. 1977. V. 10. № 2. P. 247.
14. Радиационная химия углеводородов / Под ред. Фельдиака Д. М.: Энергоатомиздат, 1985.

Interfacial Electron Migration in Microheterogeneous Butadiene–Styrene Block Copolymers During γ -Irradiation

A. A. Zezin, V. I. Fel'dman, and F. F. Sukhov

*Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract – Generation of paramagnetic particles in γ -irradiated microheterogeneous butadiene–styrene block copolymers was examined using ESR. Negative deviation of radiation-induced yield of paramagnetic particles from the additivity pattern was found to be maximal for samples with high PS content (60 – 80%). The analysis of the composition of paramagnetic species led to a conclusion that the electrons generated in the PS matrix are involved in interfacial reactions with allylic radicals of polybutadiene domains.