

УДК 541(64+515):547.1'128

ОБРАЗОВАНИЕ И ГИБЕЛЬ МЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В СИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

© 1995 г. О. Ю. Панов*, Л. Н. Панкратова*, В. И. Фельдман**,
С. И. Белопушкин*, В. Н. Белевский*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

**Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
103064 Москва, Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 01.04.94 г.

Изучено образование метильных радикалов в диметилфенилсил-сесквиоксановых блок-сополимерах при их облучении. Установлено, что введение фенилсилсесквиоксановых блоков в макромолекулу блок-сополимера приводит к увеличению стабильности связи $\text{Si}-\text{CH}_3$ по сравнению с полидиметилсилоксаном. На выход метильных радикалов оказывают влияние межфазные процессы передачи энергии. Изучена кинетика гибели метильных радикалов в блок-сополимерах при 77 К. Показано, что метильные радикалы в блок-сополимерах гибнут преимущественно по реакции отрыва атома Н от диметилсилоксанового блока, причем кинетика их гибели является "заторможенной".

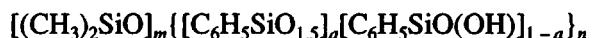
Ранее нами [1] были изучены радиационно-химические превращения в силоксановых блок-сополимерах, состоящих из гибких – диметилсилоксановых (ДМС) и жестких – фенилсилсесквиоксановых (ФССО) блоков. Данные блок-сополимеры согласно работам [2 - 4] представляют собой двухфазную микрогетерогенную систему. Показано, что действие излучения затрагивает в первую очередь ДМС-участки полимерных цепей, что ведет в основном к диссоциации связей $\text{Si}-\text{CH}_3$ и $\text{C}-\text{H}$. При этом на радиационную стойкость макромолекулы в целом основное влияние оказывает величина ДМС-блоков. Так, выход метана и этиана возрастает в 1.8 раза при увеличении размера ДМС-блока в 2 раза. Этот эффект может быть обусловлен различиями в характере первичных процессов образования метильных радикалов, а также вторичных реакций с их участием. Последние могут включать реакцию с матрицей, ведущую к образованию метана и макрорадикалов $\text{Si}-\text{CH}_2$; реакцию рекомбинации; диффузию радикалов CH_3 из микрофазы гибкого блока с последующими реакциями в жестком или другом гибком блоке. В связи с этим первичный выход и судьба радикалов CH_3 в изучаемых силоксановых блок-сополимерах, вероятно, определяют стабильность макромолекулы в целом.

Цель настоящей работы – изучение влияния размеров и относительного содержания гибких и жестких блоков в блок-сополимерах на радиационно-химический выход метильных радикалов, а

также на кинетические закономерности их гибели при 77 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили микрогетерогенные блок-сополимеры общей формулы



с отношением ДМС- и ФССО-блоков ($m : n$) и молекулярной массой (в скобках) БСП-105 – 10 : 5 (3500); БСП-2010 – 20 : 10 (5260); БСП-4020 – 40 : 20 (10700); БСП-205 – 20 : 5 (5200); БСП-2030 – 20 : 30 (7200); БСП-2080 – 20 : 80 (11800); БСП-8040 – 80 : 40 (20140); БСП-80100 – 80 : 100 (18590). Синтез блок-сополимеров проводили методом гидролитической поликонденсации [5]. Исследуемые образцы вакуумировали до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ Па и облучали в запаянных ампулах из стекла СК-4Б рентгеновскими лучами при мощности дозы 3 Гр/с дозой ~ 0.5 и 2.5 кГр; и(или) γ -излучением ^{60}Co при мощности дозы 1.1 Гр/с дозой 0.2 кГр. Во всех случаях облучение проводили при 77 К. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре x -диапазона с ВЧ-модуляцией 100 кГц при уровне СВЧ-мощности около 0.2 мВт. Для определения относительной суммарной концентрации парамагнитных частиц использовали двойное интегрирование экспериментальных спектров, записанных в виде первой производной, с помощью специальных номограмм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [6 - 8] при облучении полиоргано-силоксанов, содержащих метильные и фенильные группы, в спектрах ЭПР наблюдали сигналы, отнесенные к радикалам CH_3^\cdot , Si^\cdot , $\text{Si}-\text{CH}_2^\cdot$, $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$. В спектрах изучаемых силоксановых блок-сополимеров (рис. 1) также наблюдаются тройчатый с $\alpha(2\text{H}) \approx 2.0 \text{ мГл}$, отнесенный к радикалу $\text{Si}-\text{CH}_2^\cdot$, квартет радикалов CH_3^\cdot ($\alpha(3\text{H}) \approx 2.3 \text{ мГл}$) и синглет с $\Delta H = 0.8 \text{ мГл}$, который мож-

но приписать радикалам типа Si^\cdot . Кроме того, на крыльях спектров можно заметить слабые линии, относящиеся, по-видимому, к радикалам циклогексадиенильного типа $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$. Двойное интегрирование спектров ЭПР показало, что при температуре 77 К за время порядка 5 ч (время эксперимента) после прекращения облучения суммарное количество радикалов в образцах оставалось практически неизменным. Вместе с тем концентрация радикалов CH_3^\cdot заметно уменьшалась во времени, что приводило к полному их исчезновению в течение 25 - 50 ч (рис. 1). Одновременно с гибелю радикалов CH_3^\cdot наблюдается рост концентрации радикалов типа $\text{Si}-\text{CH}_2^\cdot$ (рис. 2).

Для оценки вероятности протекания реакции рекомбинации метильных радикалов мы провели газохроматографическое определение выхода метана и этана в образцах БСП-205, облученных при 77 К. Одна часть этих образцов была разморожена сразу после облучения, другую отжигали при 77 К в течение 72 ч. Полученные данные свидетельствуют, что протекание реакции рекомбинации в ~15 раз менее вероятно по сравнению с реакцией с матрицей. Так, отношение выходов $G(\text{CH}_4)/G(\text{C}_2\text{H}_6)$ равно 15.5 и не зависит от того, были ли отожжены образцы, или нет.

Таким образом, можно ожидать, что гибель метильных радикалов будет описываться кинетикой псевдопервого, а не второго порядка. В действительности, однако, кривая исчезновения метильных радикалов не описывается каким-либо элементарным кинетическим законом и достаточно хорошо линеаризуется только в координатах $\ln(c_0/c) - \sqrt{t}$. Такой тип "заторможенной" кинетики достаточно часто реализуется в твердых телах и полимерах, что может быть связано с кинетической неэквивалентностью реагирующих частиц в твердой матрице ("полихроматическая кинетика" [9]) или с изменением микроскопических свойств матрицы в процессе реакции ("модель релаксации матрицы" [10]). Мы склонны считать, что "заторможенность" кинетики обусловлена скорее всего кинетической неэквива-

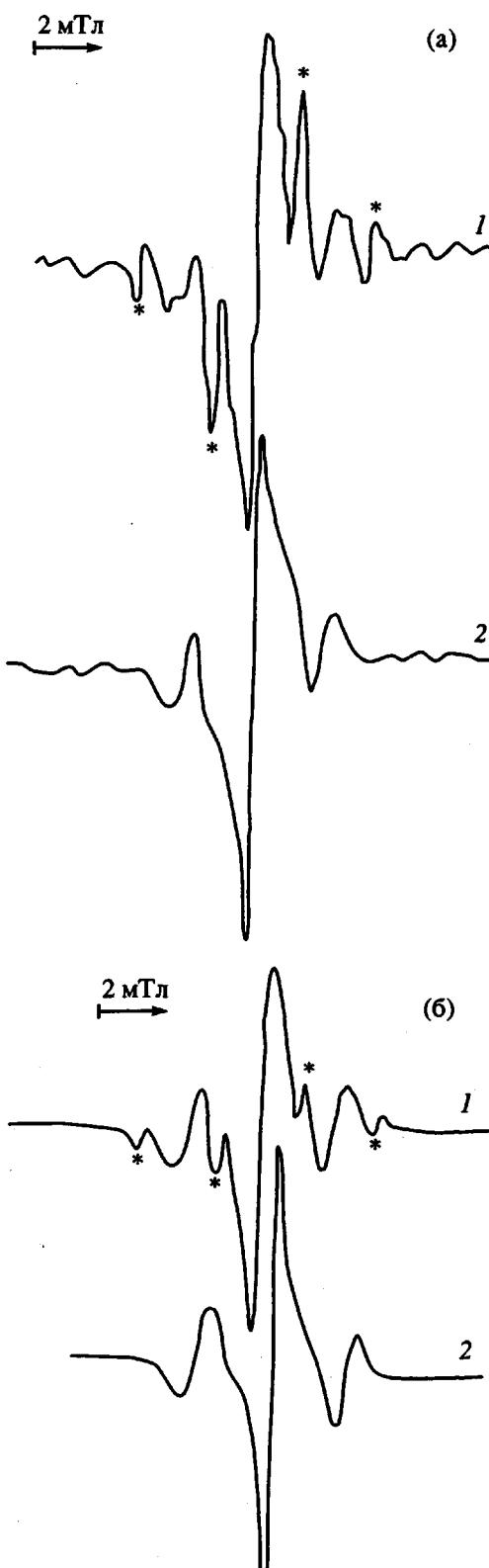


Рис. 1. Спектры ЭПР облученных при 77 К БСП-80100 (а) и ПДМС (б), записанные через 30 мин после прекращения облучения (1) и после отжига образцов в течение 48 ч при 77 К (2). Звездочками отмечены линии метильных радикалов.

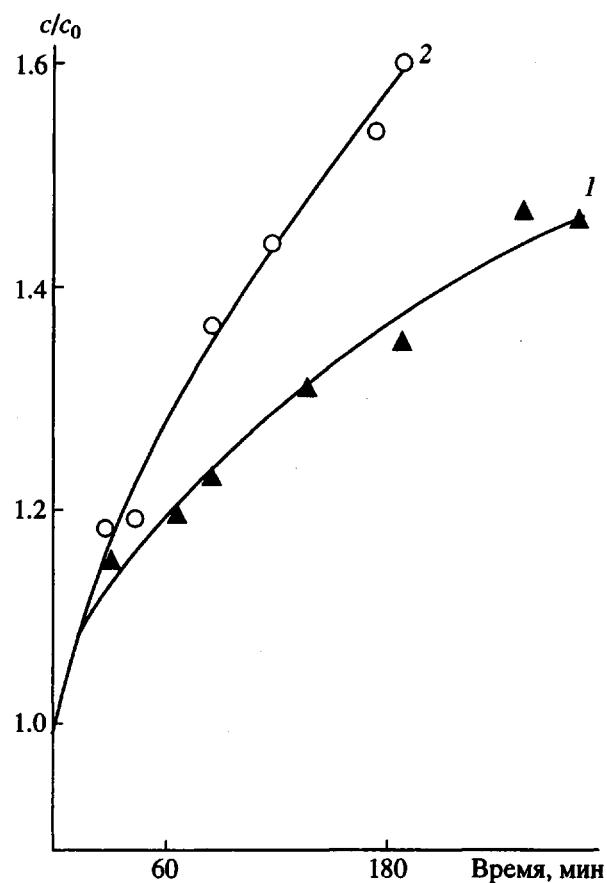


Рис. 2. Накопление макрорадикалов $-\text{Si}-\text{CH}_2$ при 77 К в БСП-4020 (1) и БСП-2080 (2) после облучения.

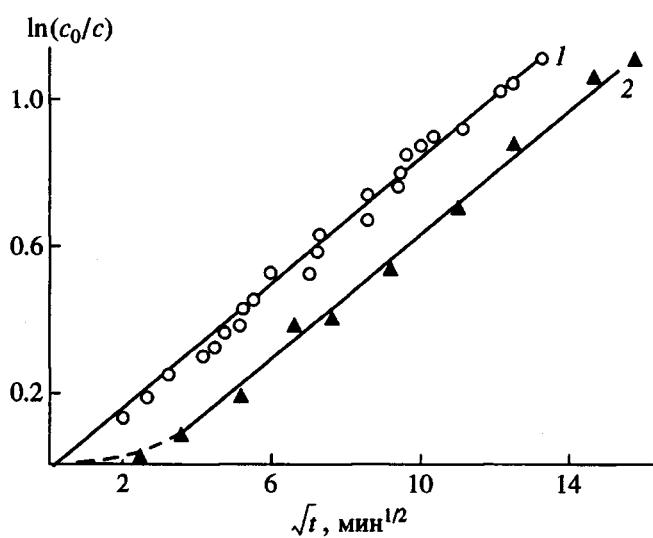


Рис. 3. Кинетические зависимости гибели метильных радикалов в БСП-80100, облученном при 77 К в течение 3 (1) и 15 мин (2).

лентностью частиц. Так, из работы [11] следует, что изучаемые силоксановые блок-сополимеры различного состава характеризуются различным релаксационным спектром. В этом случае, исходя из модели "релаксирующей матрицы", очевидно, следовало бы ожидать, что константы скорости гибели метильных радикалов существенно зависели бы от вида блок-сополимера. Однако, как показано далее, экспериментально этого не наблюдается.

На рис. 3 в качестве примера показаны кинетические зависимости гибели радикалов CH_3^+ в БСП-2010 в координатах $\ln(c_0/c) - \sqrt{t}$. Аналогичные зависимости были получены для всех изученных блок-сополимеров. В таблице представлены значения констант скорости реакции гибели метильных радикалов $k_{0.5}$ для изученных блок-сополимеров, рассчитанные по кинетическим зависимостям. Как видно, $k_{0.5}$ одинакова или различается незначительно как для блок-сополимеров с одинаковым соотношением блоков ($m : n = \text{const}$), но различной их величиной, так и для блок-сополимеров с одинаковой величиной гибкого блока и различной величиной жесткого. Следует отметить, что определенная нами $k_{0.5}$ представляет произведение истинной константы скорости и концентрации метильных групп. При переходе от БСП-205 к БСП-2080 усредненная величина последней уменьшается в ~5.5 раза (таблица). Однако при фазовом разделении очевидно, что локальная концентрация метильных групп в микрофазах остается постоянной. Это говорит о том, что метильные радикалы гибнут в материнском ДМС-блоке. Таким образом, можно предположить, что миграция метильных радикалов из микрофазы маловероятна. В пользу такого предложения свидетельствует и тот факт, что даже при степенях конверсии радикалов $\text{CH}_3^+ \sim 70\%$ полученные кинетические зависимости остаются линейными.

Необходимо отметить, что при определении констант скорости мы пренебрегали временем облучения (около 3 мин) и временем между облучением и первым измерением концентрации метильных радикалов (2 мин). При увеличении времени облучения до 15 мин линейность зависимости в координатах $\ln(c_0/c) - \sqrt{t}$ нарушалась (рис. 3). Действительно, в том случае, когда нельзя пренебречь временем облучения, гибель радикалов в твердом теле подчиняется уравнению [10, 12]

$$c = c_0 \{ (1 + k\sqrt{t}) \exp(-k\sqrt{t}) - \\ - (1 + k\sqrt{t + \tau}) \exp(-k\sqrt{t + \tau}) \} \times \\ \times \{ 1 - (1 + k\sqrt{\tau}) \exp(-k\sqrt{\tau}) \}^{-1},$$

где τ – время облучения, t – время гибели, c_0 – концентрация радикалов в момент окончания облучения.

Показанные на рис. 3 зависимости, за исключением начального участка, практически параллельны. Это согласуется с экспериментальными данными работы [10].

Определение констант скорости гибели метильных радикалов позволяет экстраполировать их концентрацию к моменту окончания облучения и, таким образом, дает возможность провести оценку их относительного выхода. В таблице приведены соответствующие значения выходов метильных радикалов для изученных блок-сополимеров. Эти значения нормированы на электронную долю ДМС-блока и отнесены к выходу метильных радикалов в ПДМС. Анализ данных таблицы показывает, что введение ФССО-блока в макромолекулу блок-сополимера приводит к увеличению стабильности связи $\text{Si}-\text{CH}_3$. Этот эффект, по-видимому, связан с передачей энергии (возбуждения или заряда) от менее стойких в радиационном отношении ДМС-фрагментов на фенильные ядра ФССО-блоков с последующей ее диссипацией. Известно, что введение ароматических групп в структуру силоксановых макромолекул приводит к увеличению радиационной стойкости их макроцепей [13].

Как показал эксперимент (таблица), радиационно-химический выход метильных радикалов зависит от вида блок-сополимера. Это позволяет судить о том, что процессы переноса энергии в блок-сополимерах различного состава проходят с разной эффективностью. Основным параметром, определяющим выход метильных радикалов в блок-сополимерах, является длина гибкого блока. Так, при постоянном соотношении ДМС- и ФССО-фрагментов ($m : n = 2 : 1$) изученные блок-сополимеры можно расположить в следующий ряд по мере увеличения выхода метильных радикалов: БСП-105, БСП-2010, БСП-4020, БСП-8040. При переходе от БСП-105 к БСП-8040 выход метильных радикалов увеличивается более, чем в 5 раз. Аналогичная зависимость наблюдается и для БСП-205 и БСП-4010 ($m : n = 4 : 1$).

Исходя из этих результатов, на первый взгляд, можно было бы предположить, что миграция энергии происходит по цепи макромолекулы. Однако приведенные результаты свидетельствуют также и в пользу межфазного переноса энергии, т.е. о влиянии поверхности раздела фаз. Известно, что увеличение размера блоков в блок-сополимерах влечет увеличение размеров микрофаз и соответственно приводит к уменьшению удельной поверхности границы раздела [14].

Эффективность межфазных процессов переноса энергии и частиц в микрогетерогенных сис-

Усредненная концентрация метильных групп, константа скорости гибели метильных радикалов ($k_{0.5}$) и относительная величина их радиационно-химического выхода для изученных блок-сополимеров (G(БСП)/G(ПДМС))

Блок-со-полимеры	Усредненная концентрация групп CH_3 , моль/л	$k_{0.5}$, мин $^{-0.5}$	$G(\text{БСП})/G(\text{ПДМС})$
БСП-105	14.4	0.081 ± 0.008	0.12
БСП-2010	14.4	0.087 ± 0.009	0.19
БСП-4020	14.4	0.086 ± 0.009	0.32
БСП-8040	14.4	–	0.72
БСП-205	18.8	0.071 ± 0.007	0.16
БСП-4010	18.5	–	0.27
БСП-2030	7.5	0.084 ± 0.008	0.25
БСП-2080	3.4	0.072 ± 0.007	0.29
БСП-80100	8.5	0.087 ± 0.008	0.79

темах определяется величиной и формой микродоменов, как это было показано, в частности, для межфазной миграции электронов в микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок-сополимерах [15]. Действительно, если бы миграция энергии осуществлялась только по цепи, то выходы метильных радикалов были бы одинаковы для блок-сополимеров с одной и той же величиной ДМС-блока. Вместе с тем, как показали экспериментальные данные, увеличение содержания ФССО-блоков в силоксановых блок-сополимерах, имеющих одну и ту же величину ДМС-блока, приводит к некоторому увеличению выхода метильных радикалов. Так, при переходе от БСП-205 к БСП-2080 выход увеличивается почти в 2.5 раза. Это в первую очередь должно быть связано с изменением микрофазной морфологии при переходе от одного блок-сополимера к другому. Таким образом, можно считать, что в изученных силоксановых блок-сополимерах эффект защиты метильных групп проявляется за счет "межмолекулярной" передачи энергии, когда миграция проходит по матрице, т.е. между звеньями различных макромолекул, а не по цепи макромолекулы.

При объяснении эффектов, наблюдавшихся в настоящей работе, мы исходили из предпосылки о влиянии изменения межфазной границы на эффективность передачи энергии. Альтернативным объяснением этих эффектов может быть разница в размере межфазного слоя у различных блок-сополимеров. Так, в работах [16, 17] нашли корреляцию между величиной межфазного слоя и выходами сшивания и парамагнитных частиц.

Для более подробного обсуждения наблюдаемого в этой работе интересного эффекта необходимы дополнительные исследования.

Авторы благодарят Г.В. Ковалева за помощь при проведении газохроматографического анализа, Б.Г. Завина и А.Ю. Рабкину за любезно предоставленные образцы для эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ляшевич В.В., Панкратова Л.Н., Панов О.Ю., Клинишонт Э.Р., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 3. С. 238.
- Годовский Ю.К., Конюхова Е.Н., Малинский Ю.М., Милешкевич В.П., Долгоплоск С.Б., Щербакова Т.К., Дорофеенко Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 73.
- Бернштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Гриценко О.Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2360.
- Оболонкова Е.С., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Гриценко О.Т., Слонимский Г.Л., Жданов А.А., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 460.
- Жданов А.А., Завин Б.Г., Рабкина А.Ю., Левин В.Ю. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 328.
- Клинишонт Э.Р., Панкратова Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 105.
- Федосеева Т.С., Кузьминский А.С. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 3. С. 248.
- Жужгов Э.Л., Бубнов Н.Н., Воеводский В.В. // Кинетика и катализ. 1965. № 6. С. 56.
- Лебедев Я.С. // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1985. С. 328.
- Толкачев В.А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т химической кинетики и горения СО АН СССР, 1986.
- Матвеев В.К., Смирнова Н.А., Панкратова Л.Н., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 223.
- Bolshakov B.V., Doktorov A.B., Tolkatchev V.A. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 64. № 1. P. 113.
- Ляшевич В.В., Трофимова Н.И., Алексашина О.Ф., Шигорин В.Г., Сунеканц Т.И., Олейник Н.В., Северный В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1902.
- Шибанов Ю.Д., Годовский Ю.К. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 10. С. 1713.
- Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 925.
- Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н., Изюмников А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 147.
- Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 779.

Formation and Loss of Methyl Radicals in Irradiated Siloxane Block-Copolymers

O. Yu. Panov*, L. N. Pankratova*, V. I. Fel'dman**, S. I. Belopushkin*, and V. N. Belevskii*

* Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

** Karpov Institute of Physical Chemistry, Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The formation of methyl radicals in irradiated dimethylphenyl silsesquioxane block copolymers has been studied. The introduction of phenyl silsesquioxane blocks into a macromolecule of block copolymer increases stability of the $\rightarrow\text{Si}-\text{CH}_3$ bond as compared to the case of poly(dimethylsiloxane). The yield of methyl radicals is affected by processes of the interphase energy transfer. The loss kinetics of methyl radicals in block copolymers has been studied at 77 K. The methyl radicals in block copolymers are predominantly lost by the reaction of H atom abstraction from the dimethylsiloxane block. The radical loss kinetics exhibits a “retarded” character.