

УДК 541(64+15)

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИТРИХЛОРБУТАДИЕНЕ И ИНТЕРПОЛИМЕРАХ ПОЛИТРИХЛОРБУТАДИЕНА С ПОЛИСТИРОЛОМ¹

© 1996 г. А. А. Зезин*, В. И. Фельдман*, И. И. Воинцева**

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

** Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 27.01.95 г.

Методом ЭПР изучены особенности образования парамагнитных частиц при радиолизе политрихлорбутадиена и его интерполимеров с ПС. Основными продуктами низкотемпературного радиолиза политрихлорбутадиена являются хлораллильные радикалы; в образцах, содержащих заметные количества сопряженных связей, образуются также полиенильные радикалы. Показано, что масштабные межфазные процессы переноса электрона играют существенную роль в радиолизе микрогетерогенных интерполимеров, что приводит к значительному положительному отклонению от аддитивности при образовании парамагнитных частиц.

Прогресс в создании новых полимерных материалов в значительной мере определяется возможностью получения определенным образом организованных многокомпонентных систем. Во многих случаях на стадии синтеза сополимеров решение подобной задачи невозможно или трудно осуществимо. Принципиально новым путем создания таких материалов является использование необратимых химических реакций между разнородными макромолекулами. Образующиеся при этом химически связанные многокомпонентные системы получили название интерполимеров [1]. Управление условиями проведения интерполимерных реакций (температура, концентрация, соотношение и ММ компонентов, глубина протекания реакции и т.п.) позволяет получить материалы с различными свойствами. Одним из наиболее перспективных гомополимеров для получения интерполимерных систем оказался политрихлорбутадиен (ПТХБ). Использование стандартных методов органического синтеза (в частности, реакции Фриделя–Крафтса) позволило получить ряд различных интерполимеров на основе ПТХБ [2]. Структура, свойства и возможности дальнейшего модифицирования этого класса полимерных систем изучены недостаточно.

Радиационно-химическое модифицирование является эффективным и универсальным методом изменения структуры и свойств макромолекул. Действие излучения на организованные многокомпонентные системы позволяет в принципе осуществлять селективное модифицирование та-

ких объектов, что может служить потенциальной основой для получения новых полимерных материалов [3]. В этой связи исследования радиационно-химических эффектов в интерполимерах представляют значительный интерес. Интерполимеры на основе ПТХБ и ПС могут рассматриваться в качестве весьма удобной модели для подобных исследований.

Ранее нами было показано [4 - 6], что образование радикалов при облучении ПС происходит преимущественно по ионному механизму. При облучении ПС в присутствии относительно небольших концентраций акцепторов электронов (менее 1%) выход активных частиц в этом радиационностойком полимере существенно повышается [6], что приводит, в частности, к увеличению эффективности сшивания. Радиационно-химические процессы в ПТХБ до настоящего времени не изучены. Тем не менее очевидно, что ПТХБ, как и другие хлорсодержащие соединения, должен обладать ярко выраженными электроноакцепторными свойствами. Это позволяет ставить задачу по селективному радиационно-химическому модифицированию интерполимеров на основе ПС и ПТХБ. Исследование радиационно-химических процессов в подобных структурно неоднородных системах позволяет также получать информацию о масштабах миграции электронов и возможностях управления дальнодействующими радиационно-химическими процессами.

В данной работе исследованы особенности образования парамагнитных частиц при радиолизе ПТХБ и интерполимеров ПТХБ с ПС различного состава.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4684).

Характеристики исходных полимеров и интерполимеров

Образец	$M \times 10^{-3}$		Характеристики интерполимеров	
	ПТХБ	ПС	конверсия функциональных групп ПТХБ, %	содержание ПТХБ, мас. %
ПТХБ-1	54	—	—	100
ПТХБ-2	6	—	—	100
ПС-1	—	93*	—	—
ПС-2	—	63**	—	—
ИП-1-1	54	93	~1	53
ИП-1-2	54	93	~10	54
ИП-1-3	54	93***	>10	58
ИП-2	54	63	~10	73
ИП-3	54	63	~10	4

* Получен фракционированием блочного ПС (марка Д, ГОСТ 9440-60).

** Получен ионной полимеризацией на живых цепях в Воронежском филиале ВНИИСК; $M_w/M_n = 1.1$.

*** Образец становится нерастворимым при образовании интерполимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики образцов ПТХБ и ПС, использованных в работе, приведены в таблице. Интерполимеры на основе ПТХБ-1 и ПС с различной степенью конверсии функциональных групп синтезировали по методике [2]. Реакцию проводили в нитробензоле при 10°C; концентрация полимеров составляла 0.2 г/л, концентрация катализатора (AlCl_3) – 0.3 моль/л. Продолжительность реакции варьировали в пределах от 0.5 до 48 ч. Кривые ДСК для образцов интерполимеров получали с помощью калориметра DSK-2 фирмы "Perkin-Elmer" при скорости нагревания 10 - 20 град/мин.

Образцы облучали в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) в ампулах из стекла марки СК-4Б на γ -установке ^{60}Co при 77 К. Доза облучения составляла 10 - 14 кГр при мощности дозы 37 кГр/ч. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре X-диапазона с ВЧ-модуляцией 100 кГц при уровне СВЧ мощности около 5 мкВт. Было показано, что насыщение сигнала ЭПР в этих условиях отсутствует.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиолиз ПТХБ

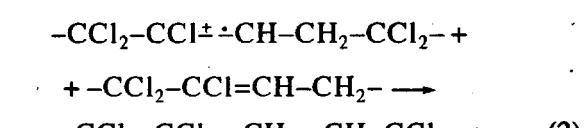
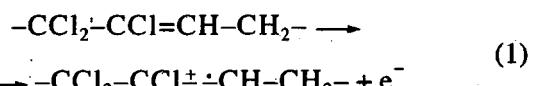
На рис. 1 приведены спектры ЭПР образцов ПТХБ, облученных при 77 К до дозы 14 кГр. Спектр образца ПТХБ-1 представляет плохо-разрешенный асимметричный мультиплет со

слабо выраженными подрасщеплениями около 1.2 - 1.4 мГл, который можно отнести к сигналу хлорзамещенных аллильных радикалов нескольких типов. В спектре ПТХБ-2 наряду с относительно широкой огибающей хлораллильных радикалов хорошо заметен синглет шириной около 1.2 мГл, который сохраняется при разогреве образцов до 293 К.

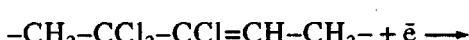
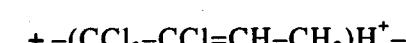
Результаты элементного анализа показывают, что содержание хлора в ПТХБ-1 (67.5%) близко к стехиометрическому (67.57%), а в ПТХБ-2 – значительно меньше (63.2%). Это свидетельствует об образовании в последнем образце определенного количества сопряженных связей вследствие дегидрохлорирования на стадии синтеза. По этой причине относительно узкий синглет логично отнести к сигналу радикалов полиенильного типа.

Суммарный радиационно-химический выход парамагнитных частиц в образцах ПТХБ обоих типов, облученных при 77 К, составляет 3.0 ± 0.3 радикал/100 эВ, что несколько выше выхода радикалов при радиолизе ПБ [4].

При интерпретации радиационно-химических эффектов в ПТХБ логично рассматривать этот полимер как хлорзамещенный ПБ. Анализ радиационно-химических процессов в ПБ и низкомолекулярных непредельных углеводородах [3, 7 - 9] позволил сделать вывод, что аллильные радикалы в таких соединениях образуются преимущественно из первичных катион-радикалов. В то же время для ПТХБ, как и для других хлорсодержащих соединений, следует ожидать эффективного протекания диссоциативного захвата электрона, причем наиболее вероятна диссоциация связи C-Cl, находящейся в аллильном положении. Таким образом, схема ионных процессов при низкотемпературном радиолизе ПТХБ может быть представлена следующим образом:



(I)



(II)

В результате этих реакций образуется эквивалентное количество хлораллильных радикалов

двух различных типов – I и II. В радикале I имеется четыре атома хлора в β -положении. Сверхтонкое расщепление на ядрах $\beta\text{-Cl}$ в π -электронных радикалах такого типа может достигать 0.8 - 1.2 мТл (в зависимости от конформации радикала) [10]. Учитывая, что ядерный спин для ядер ^{35}Cl и ^{37}Cl составляет $3/2$, можно ожидать, что спектр ЭПР радикала I характеризуется очень сложной плохоразрешенной СГС с большим числом компонент и представляет собой протяженный малоинтенсивный мультиплет со слабо выраженной структурой. В радикале II, напротив, атомы хлора расположены только в α -положении. В этом случае расщепление на ядрах хлора в плоских π -электронных радикалах мало (менее 0.5 мТл [10]) и не разрешается в условиях эксперимента. Таким образом, наблюдаемая СГС в спектре радикала II будет определяться расщеплением на α - и β -протонах с характерными константами 1.2 - 1.4 мТл (как и в случае аллильных радикалов из ПБ). При этом структура спектра (вероятнее всего, sextet) также плохо разрешена вследствие неразрешенных расщеплений на ядрах хлора и по ряду других причин.

Очевидно, что спектр, представленный на рис. 1а, вполне может являться суперпозицией сигналов радикалов I и II, а наблюдаемая асимметрия спектра – следствием некоторой анизотропии g -фактора, характерной для сигналов радикалов, имеющих атомы хлора в α -положении [10].

В случае ПТХБ-2 образование радикалов полиенильного типа можно объяснить, в частности, диссоциативным захватом электрона участками макромолекул с сопряженными связями (реакция типа (3)). Эти радикалы имеют строение $R-(CH \cdots CH \cdots CCl \cdots CCl)_n-R'$, причем относительно небольшая ширина синглета свидетельствует о том, что $n > 2$. Отметим, что доля радикалов полиенильного типа составляет $\sim 20\%$, что примерно соответствует доле сопряженных связей, возникших на стадии синтеза. Таким образом, наши результаты не указывают на протекание цепного радиационного дегидрохлорирования при низких температурах.

В принципе хлораллильные и полиенильные радикалы различного строения могут получаться и при распаде возбужденных состояний. Однако ионный механизм образования парамагнитных частиц в ПТХБ подтверждается результатами анализа радиационно-химических процессов в смесях ПТХБ с толуолом. Последний является эффективным тушителем синглетных возбужденных состояний в бинарных системах, в том числе смесях с непредельными соединениями [11]. В случае преимущественного образования хлораллильных радикалов из возбужденных состояний добавки толуола к ПТХБ должны были бы приводить к отрицательному отклонению от ад-

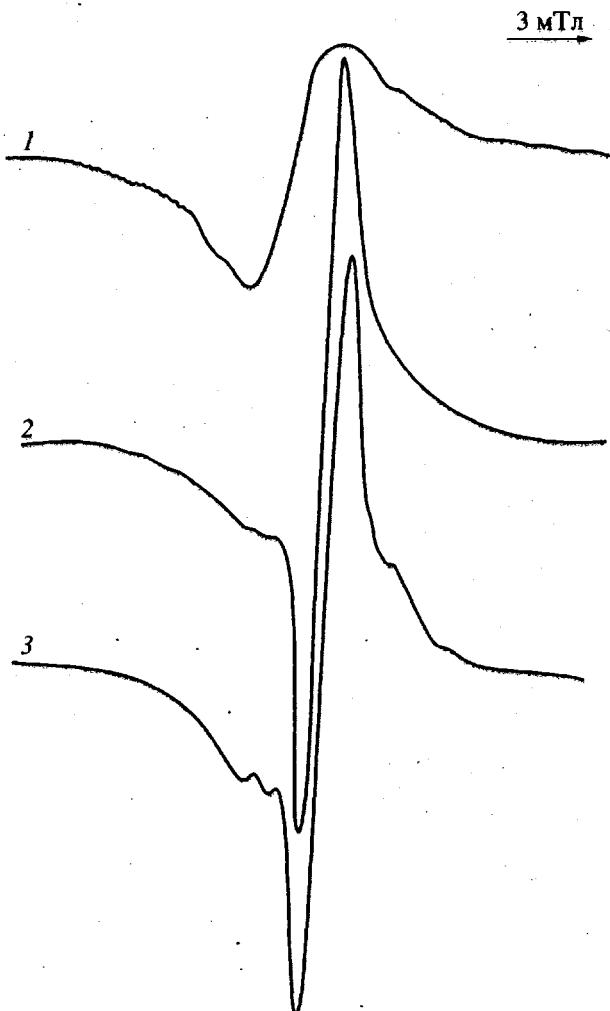
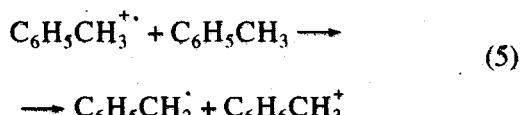


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов ПТХБ-1 (1), ПТХБ-2 (2) и стеклообразной смеси 27% ПТХБ и толуола (3), облученных до дозы 12 кГр при 77 К.

дитивности при образовании парамагнитных частиц. Однако в действительности для смесей ПТХБ с толуолом во всем интервале концентраций наблюдается существенное положительное отклонение от аддитивности при образовании радикалов. Так, суммарный радиационно-химический выход парамагнитных частиц в смеси, содержащей 27 мас. % ПТХБ-2, превышает аддитивное значение в ~ 1.6 раза.

Образование радикалов при низкотемпературном радиолизе толуола в значительной мере происходит в результате ион-молекулярной реакции первичных катион-радикалов [6]



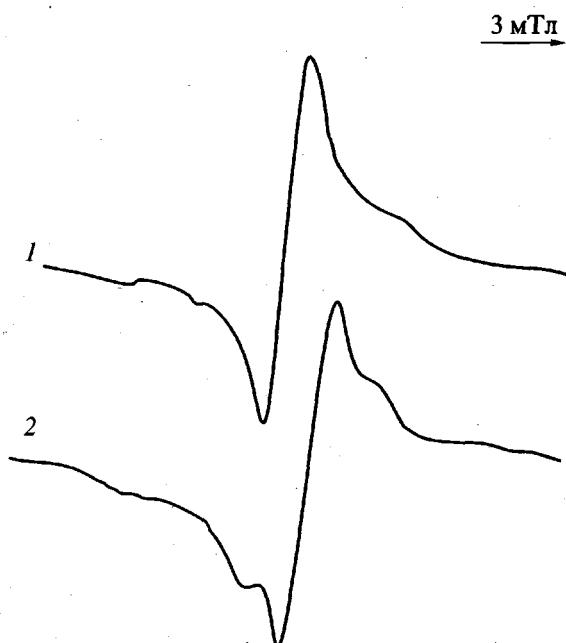


Рис. 2. Спектры ЭПР интерполимеров ИП-2 (1) и ИП-3 (2), облученных до дозы 12 кГр при 77 К.

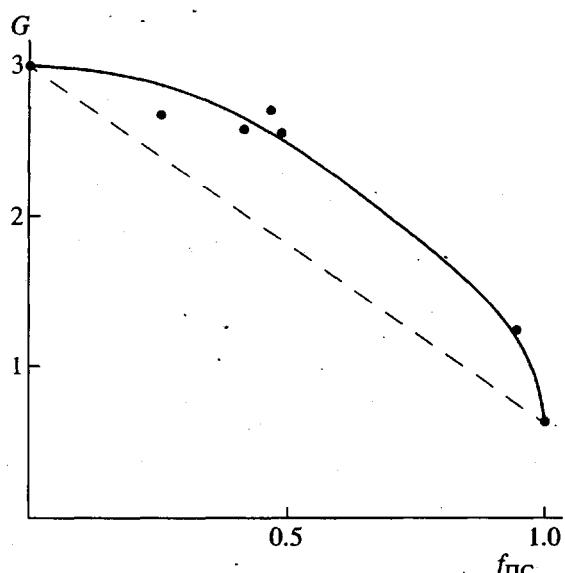


Рис. 3. Зависимость суммарного радиационно-химического выхода G парамагнитных частиц от доли электронной f ПС в облученных при 77 К интерполимерах ПТХБ с ПС.

Роль ПТХБ в смесях с толуолом заключается в захвате электронов (реакция (3)), что должно приводить к одновременному увеличению выходов как хлораллильных, так и бензильных радикалов вследствие эффективного прерывания рекомбинации электронов и катион-радикалов по реакции (4).

Действительно, в спектрах ЭПР смесей ПТХБ-2 с толуолом (рис. 1в) наряду с сигналом хлорал-

ильных и полиенильных радикалов хорошо заметен вклад бензильных радикалов от толуола (триплет с расщеплением около 1.6 мТл при 77 К [6]). Отметим, что доля полиенильных радикалов в этом случае примерно такая же, как и в индивидуальном ПТХБ-2 (рис. 1б); это согласуется с предположением об образовании радикалов этого типа в результате диссоциативного захвата электронов.

Радиолиз интерполимеров на основе ПТХБ и ПС

В спектрах ЭПР интерполимеров, облученных до дозы 13 кГр при 77 К (рис. 2), хорошо видна широкая составляющая хлоралильных радикалов, образующихся в ПТХБ, и относительно узкий синглет ($\Delta H = 1.5$ мТл) ион-радикалов ПС-части. Как было показано ранее [4, 6], при низкотемпературном радиолизе ПС образуются заряженные частицы различного типа. В принципе синглет с такими параметрами может относиться как к отрицательным, так и к положительным парамагнитным ионам, стабилизированным на ловушках типа димерных ассоциатов фенильных колец [4, 6]. Однако наблюдаемое экспериментально значительное положительное отклонение от аддитивности при образовании парамагнитных частиц в интерполимерах (рис. 3) свидетельствует об эффективном акцептировании электронов, образующихся в ПС, звеньями ПТХБ. В этом случае стабилизация электронов на димерных структурных ловушках в ПС становится маловероятной. Следовательно, относительно узкий синглет скорее всего принадлежит димерным катион-радикалам ПС. Аналогичный сигнал наблюдался ранее в облученном ПС в присутствии низкомолекулярных акцепторов электронов [6].

Изменение степени конверсии функциональных групп не оказывает заметного влияния на суммарный радиационно-химический выход парамагнитных частиц, так что в первом приближении величина выхода определяется составом интерполимера.

Результаты работы [6] показывают, что захват электронов, образующихся при облучении ПС низкомолекулярными хлорсодержащими соединениями, происходит на значительных в молекулярном масштабе расстояниях (десятки ангстрем). На кривых ДСК для образцов, в которых содержание ПС меняется от 27 до 47%, фиксируются два температурных интервала релаксационных переходов (от 9 до 12°C и от 51 до 54°C для разных образцов), что свидетельствует о фазовом разделении компонентов. Наличие химической связи между компонентами должно приводить к микрофазному разделению для систем на основе несовместимых компонентов подобного типа. В то же время значения температур переходов отличаются от температур стеклования инди-

видуальных полимеров. Это свидетельствует о частичном взаимном смещении компонентов в микрофазах. По этой причине на основании имеющихся данных трудно сделать корректный вывод о масштабе и локализации радиационно-химических процессов, протекающих в отдельных микрофазах, для интерполимеров с сопоставимым содержанием компонентов.

С точки зрения изучения дальнодействующих процессов передачи заряда представляют интерес результаты, полученные для образца ИП-3, содержащего 4% ПТХБ. Для синтеза ИП-3 был использован ПС с $M = 6.3 \times 10^4$ и ПТХБ с $M = 5.4 \times 10^4$. Вследствие относительно малого содержания электроноакцепторного компонента, макромолекулы которого химически связаны с ПС-звеньями, подавляющая часть ПС должна образовывать индивидуальную фазу. Как показывает рис. 3, выход парамагнитных частиц в этом интерполимере превышает аддитивное значение в ~1.7 раза. При этом в соответствующем спектре ЭПР (рис. 2б) имеется значительный вклад хлорзамещенных аллильных радикалов из ПТХБ. Такой результат можно интерпретировать как свидетельство эффективного захвата образующихся в матрице ПС электронов ПТХБ-звеньями интерполимера. Таким образом, имеется очевидное указание на протекание межфазной миграции электрона на значительные расстояния. Аналогичный вывод был сделан нами ранее для другого типа микрогетерогенных систем – бутадиенстирольных блок-сополимеров [12].

Авторы признательны Н.П. Бессоновой за проведение калориметрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воинцева И.И. Дис. ...д-ра хим. наук. Санкт-Петербург: ИВС РАН, 1992.
2. Коршак В.В., Аскадский А.А., Воинцева И.И., Мустараева Б.Б., Супрун А.П., Слонимский Я.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1002.
3. Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 3. С. 519.
4. Фельдман В.И., Зезин А.А., Тихомиров В.С., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1405.
5. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 925.
6. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 3.
7. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 1. С. 99.
8. Фельдман В.И., Улюкина Е.А., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 13. С. 1613.
9. Зезин А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1992.
10. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.
11. Miyazaki T., Yamamoto M. // Radiat. Phys. Chem. 1977. V. 10. № 4. P. 247.
12. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 88.

Radiation-Induced Processes Polytrichlorobutadiene and Interpolymers of Polytrichlorobutadiene with Polystyrene

A. A. Zezin*, V. I. Fel'dman*, and I. I. Vointseva**

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

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—Formation of paramagnetic species in radiolysis of polytrichlorobutadiene and its interpolymers with polystyrene was studied using ESR spectroscopy. The main products of low-temperature radiolysis of polytrichlorobutadiene are chloroallyl radicals; in the samples that contain measurable amounts of conjugated bonds polyenyl radicals are also formed. The interphase electron transfer plays an important role in the radiolysis of microheterogeneous interpolymers; this results in positive deviations from additivity for the formation of paramagnetic species.