

УДК 541.64:539.199

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ ИНТЕРПОЛИМЕРОВ ПОЛИТРИХЛОРБУТАДИЕНА И ПОЛИСТИРОЛА¹

© 1997 г. А. А. Зезин*, В. И. Фельдман*, В. С. Тихомиров*,
Н. П. Бессонова*, И. И. Воинцева**

*Государственный научный центр Российской Федерации

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

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

Поступила в редакцию 11.03.97 г.

Принята в печать 10.04.97 г.

Изучена кинетика гибели макрорадикалов в облученных интерполимерах 1,1,2-политрихлорбутадиена и ПС, выделенных на разных стадиях интерполимерной реакции. Полученные результаты со-поставлены с данными ДСК. Сделан вывод, что характер сегрегации компонентов существенно зависит как от глубины интерполимерной реакции, так и от способа получения образцов. Обсуждены особенности формирования микроструктуры интерполимеров и их влияния на молекулярную по-движность.

Продукты межцепного химического взаимодействия разнородных полимеров в растворе – интерполимеры, относятся к новому типу много-компонентных полимерных систем. Предложенный метод синтеза интерполимеров [1] позволяет объединить в одной макромолекуле несовместимые полимеры, в частности 1,1,2-политрихлорбутадиен (ПТХБ) и ПС. При проведении реакции в разбавленных растворах пары макромолекул ПТХБ и ПС сначала реагируют между собой, а на глубокой стадии реакции формируется нерастворимый сетчатый интерполимер [2].

Специфические свойства интерполимерных систем обусловлены их строением. В случае термодинамически несовместимых компонентов наличие межмолекулярных связей препятствует образованию протяженных самостоятельных фаз при выделении интерполимера из раствора, в результате чего реализуется микрофазовое разделение. Можно ожидать, что характер образующихся микрофаз будет в значительной степени определяться условиями проведения интерполимерной реакции и, частности, ее глубиной. Исследование механических свойств интерполимеров ПТХБ–ПС динамическими методами позволило сделать выводы о наличии в интерполимерах двух, а в отдельных случаях трех фаз [3]. Однако особенности надмолекулярной структуры образ-

цов, выделенных на разных стадиях интерполимерной реакции практически не обсуждались.

Микрогетерогенная структура полимерных систем на основе ПС определяет особенности поведения активных частиц, генерируемых при их облучении. В частности, нами было показано [4, 5], что при низкотемпературном радиолизе бутадиен-стирольных блок-сополимеров и интерполимеров ПТХБ–ПС реализуется селективное межфазное распределение парамагнитных частиц, образующихся из первичных положительных и отрицательных ионов вследствие межфазной миграции электронов. Исследование образования и кинетического поведения парамагнитных частиц позволяет получать информацию о достаточно тонких особенностях строения и молекулярной динамики микрогетерогенных систем. Макрорадикалы в этом случае выступают в качестве меток, дающих информацию о локальной подвижности соответствующих участков полимерных цепей и их окружении.

Цель настоящей работы – исследование особенностей поведения макрорадикалов различного типа в облученных интерполимерах, выделенных на различных стадиях интерполимерной реакции, и сравнение этих результатов с данными микрокалориметрических исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интерполимеры ПТХБ–ПС, выделенные на разных стадиях реакции, синтезировали по методике [6]. Реакцию проводили в нитробензоле при

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32949).

Характеристики интерполимеров и исходных полимеров

Образец	$M \times 10^{-3}$		Характеристики интерполимеров		
	ПТХБ	ПС	Время интерполимерной реакции, ч	ПТХБ, мас. %	T_c , К
ПТХБ	54	—	—	100	325*
ПС	—	93	—	—	372*
ИП-1-1	54	93	0.5	53	287; 324*
ИП-1-3	54	93	48	58	295; 322; 344; 377** 327; 378*
ИП-3	54	93	0.5	6	325; 377** 371*

* T_c образцов, полученных прессованием.

** T_c образцов, полученных испарением растворителя (содержание интерполимера в растворе 5 мас. %). Для нерастворимого образца ИП-1-3 растворитель испаряли из набухшего интерполимера.

10°C, концентрация полимеров составляла 0.2 г/л, концентрация катализатора (AlCl_3) – 0.3 г/л. Для контроля состава образцов использовали элементный анализ и ИК-спектроскопию [5, 6]. Характеристики полимеров приведены в таблице (обозначения полимеров такие же, как в работе [5]). Сетчатый интерполимер ИП-1-3 получали на глубокой стадии интерполимерной реакции, он нерастворим в общих для ПТХБ и ПС растворителях. ИП-3, полученный из экстракта серным эфиром ИП-1-1, представляет собой интерполимер, обогащенный ПС.

Образцы для исследования готовили прессованием при 387 К и медленным испарением растворителя (бензола). Кривые ДСК получали с помощью калориметра "Mettler", скорость нагревания образцов 20 град/мин. ПТХБ, ПС и интерполимеры облучали в вакуумированных ампулах на γ - установке ^{60}Co до дозы 80 кГр при 77 К. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона с ВЧ-модуляцией 100 кГц при 77 К. Образцы отжигали при 118–246 К в проточном криостате азотного диапазона; в температурном интервале 273–389 К разогревание проводили в термостате. Время отжига при каждой температуре составляло 5 мин. Полученные данные позволили построить "кривые размораживания" радикалов, отражающие долю макрорадикалов, "выживших" в результате последовательных отжигов образцов при возрастающих температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые размораживания радикалов в облученных образцах ПТХБ и интерполимеров характеризуются наличием нескольких ступеней, соответствующих областям интенсивной гибели макрорадикалов (рис. 1). Сопоставление с данными по температурам стеклования T_c , полученными методом ДСК (таблица), свидетельствует о том,

что локальные движения макромолекул, вызывающие гибель значительной части радикалов, происходят уже при температурах, существенно более низких, чем температуры стеклования ПТХБ, ПС и микрофаз интерполимеров.

Ранее нами было показано, что основными продуктами низкотемпературного радиолиза ПТХБ и ПТХБ части интерполимеров являются хлоралильные радикалы различного строения [5]. Им соответствует относительно широкий плохо разрешенный сигнал на спектре ЭПР (рис. 2). При облучении образуется также сравнительно небольшое количество полиенильных радикалов, стабилизирующихся на последовательностях сопряженных связей частично дегидрохлорированных участков ПТХБ [5]. Анализ спектров ЭПР показывает, что температурные интервалы гибели хлоралильных и полиенильных радикалов различаются. В индивидуальном ПТХБ гибель хлоралильных радикалов происходит в нескольких интервалах температур в основном до 273 К,

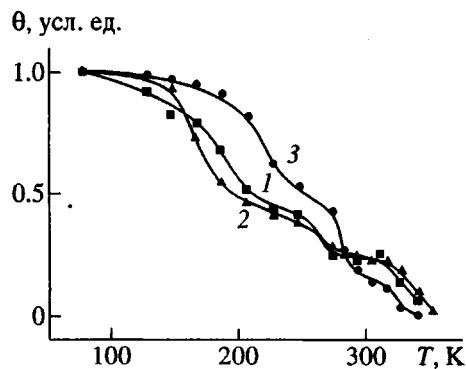


Рис. 1. Кривые размораживания парамагнитных частиц в ПТХБ (1) и образцах интерполимеров ИП-1-3 (2) и ИП-1-1 (3). θ – доля радикалов, выживших при отжиге образцов в течение 5 мин при температуре T .

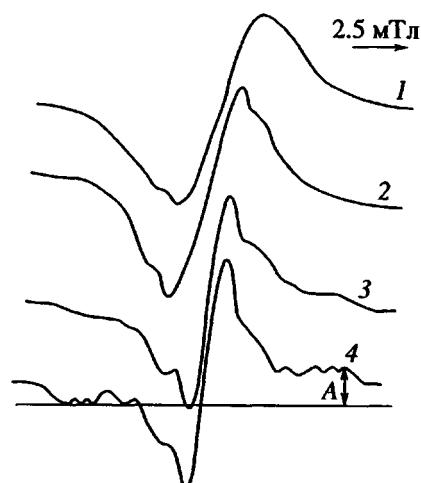


Рис. 2. Спектры ЭПР, облученных при 77 К до дозы 80 кГр: ПТХБ (1); ПТХБ, разогретого до температуры 226 К (2); интерполимера ИП-3 (3); ПС (4). Температура регистрации спектров 77 К.

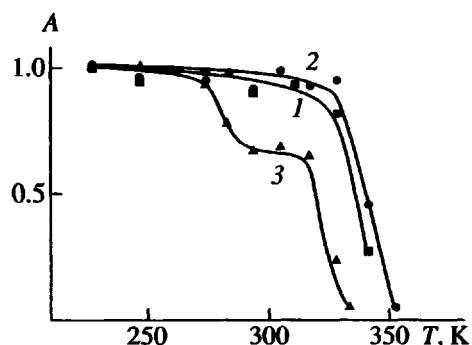


Рис. 3. Кривые размораживания радикалов полиенильного типа в ПТХБ (1) и образцах интерполимеров: ИП-1-3 (2) и ИП-1-1 (3). Здесь и на рис. 5 А – относительная интенсивность сигнала полиенильных радикалов.

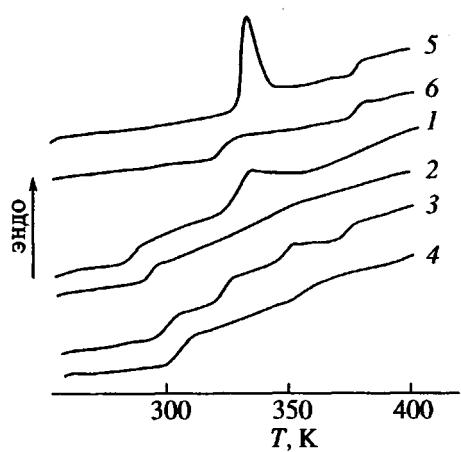


Рис. 4. Кривые ДСК при первом (1, 3, 5) и втором (2, 4, 6) сканировании образцов интерполимеров ИП-1-1 (1–4) и ИП-1-3 (5, 6). 1 и 2 – прессованные, 3 и 4 – полученные поливом из раствора образцы интерполимера ИП-1-1.

т.е. ниже T_c ПТХБ, определенной калориметрически.

Относительно узкий синглет полиенильных радикалов становится хорошо заметен на фоне хлораллильных радикалов при 226 К. Для получения температурной зависимости гибели полиенильных радикалов измеряли амплитуду сигнала ЭПР (рис. 2). (Вклад более широкого сигнала оставшихся в образце хлораллильных радикалов в наблюдаемую интенсивность центральной компоненты сравнительно мал.) Температурный интервал интенсивной гибели в ПТХБ полиенильных радикалов (рис. 3) (327–341 К) и значение T_c , полученное методом ДСК (325 К), практически совпадают.

Для сетчатого интерполимера ИП-1-3 интенсивная гибель полиенильных радикалов также наблюдается в области 326–341 К (рис. 3), что соответствует $T_c = 327$ К, полученной из данных калориметрии. На кривой ДСК регистрируется также второй релаксационный переход вблизи 378 К (рис. 4), который можно отнести к T_c индивидуальной ПС-фазы. Кривые размораживания для образцов ПТХБ и ИП-1-3 имеют сходный характер (рис. 1). Выход парамагнитных частиц в ПС в несколько раз ниже, чем в ПТХБ [5]. Вследствие этого в облученных образцах ИП-1-1 и ИП-1-3 большую часть парамагнитных частиц составляют хлораллильные радикалы из ПТХБ. В ПС-части интерполимеров рассматриваемого состава стабилизируется относительно небольшая доля парамагнитных частиц (до 10%) [5]. Небольшие различия кривых размораживания радикалов в образцах ПТХБ и ИП-1-3 (рис. 3) могут быть связаны как с поведением парамагнитных частиц ПС-части, так и с существованием смешанных микрообластей. Таким образом, можно заключить, что ПТХБ и ПС в образце ИП-1-3, в основном образуют индивидуальные микрофазы.

Кривая размораживания макрорадикалов для образца ИП-1-1, выделенного на ранней стадии интерполимерной реакции, имеет существенно другой характер (рис. 1): в области низких температур гибнет меньше радикалов, чем в ПТХБ и ИП-1-3. В то же время в интервале 273–295 К происходит резкое уменьшение суммарной концентрации парамагнитных частиц. Интенсивная гибель полиенильных радикалов наблюдается в интервалах 273–295 и 312–326 К (рис. 3). Анализ кривых ДСК показывает наличие двух $T_c = 287$ и 324 К (таблица, рис. 4). Совпадение этих интервалов с релаксационными переходами на кривых ДСК свидетельствует о том, что ПТХБ присутствует в обоих фазах.

Данные ДСК не обнаруживают перехода, отвечающего стеклованию индивидуального ПС; кроме того, в образце ИП-1-1 не регистрируются переходы в области температур, находящейся

между T_c компонентов. Можно предположить, что переход вблизи 287 К соответствует стеклованию смешанной микрофазы. Ее присутствие объясняет и различие в поведении хлораллильных радикалов на начальных участках кривых размораживания (рис. 1). Цепи ПС в смешанной фазе ИП-1-1 препятствуют рекомбинации хлораллильных радикалов, поскольку в данном случае рекомбинация макрорадикалов связана с большими амплитудами движения участков цепей ПТХБ. Это приводит к менее интенсивной гибели парамагнитных частиц в области низких температур для ИП-1-1, чем в случае индивидуального ПТХБ.

Существование смешанной фазы с T_c ниже, чем у обоих индивидуальных компонентов, можно объяснить особенностями строения макромолекул интерполимеров ПТХБ–ПС. В индивидуальной фазе ПТХБ имеются относительно сильные диполь–дипольные взаимодействия между атомами хлора и водорода различных звеньев. Известно, что в хлорсодержащих полимерах наблюдается существенное повышение T_c по сравнению с их углеводородными аналогами, связанное с полярными взаимодействиями [7]. Так, T_c ПТХБ более чем на 140 градусов превышает T_c полибутидаена близкого изомерного состава [8]. Наличие в смешанных фазах цепей ПС должно нарушать эти межмолекулярные взаимодействия.

В интерполимерной реакции участвуют макромолекулы с относительно широким ММР, их спшивание между собой происходит по случайному закону. Таким образом, последовательности одинаковых звеньев в макромолекулах интерполимеров имеют также широкое ММР. Высокая полидисперсность должна способствовать частичному смешению ПС и ПТХБ, а низкомолекулярные фракции подвешенных цепей могут выступать в качестве пластификатора.

Подобное фазовое разделение в интерполимерах ПС и ПТХБ, вероятно, обусловлено неравновесными условиями формирования микроструктуры. T_c ниже, чем у индивидуальных компонентов, наблюдались для образцов ИП-1-1, полученных прессованием при 388 К. В ряде работ обсуждались результаты, связанные с гомогенизацией микродоменной структуры бутадиен–стирольных блок–сополимеров [9–12] при повышении температуры. В случае интерполимеров нагревание выше T_c обоих компонентов также может приводить к изменению характера микрофазного разделения. Отметим, что даже при относительно медленном остывании образца в массивной металлической пресс-форме полный отжиг, вероятно, не происходит.

Для ИП-1-1, структура которого была сформирована при медленном испарении бензола, на-

блюдается иной характер фазового разделения. В этом случае на кривой ДСК регистрируются как релаксационные переходы, которые можно отнести как к T_c обоих индивидуальных компонентов ПТХБ (322 К) и ПС (376 К), так и к T_c смешанных микрофаз (рис. 4).

Анализ данных ДСК, получаемых при втором сканировании для образцов, нагретых в калориметре до 410–420 К, с последующей закалкой позволяет подтвердить заключение об изменении характера микрофазового разделения компонентов при повышении температуры. Вид кривых для интерполимера ИП-1-1 существенно меняется. Релаксационные переходы, связанные с T_c индивидуальных компонентов, практически не обнаруживаются, а релаксационные переходы в смешанных микрофазах с относительно низкими T_c стеклованиями становятся более заметны (рис. 4) (значение скачков теплоемкости увеличивается в 1.5–2 раза).

Подобные изменения T_c при закаливании образцов не наблюдаются как для гомополимеров ПТХБ и ПС, так и для сетчатого интерполимера ИП-1-3 (рис. 4). Используемый в качестве растворителя нитробензол препятствует взаимопроникновению полимерных клубков ПС и ПТХБ на стадии синтеза [13]. Химические связи, объединяющие большие агрегаты макромолекул, ограничивают подвижность “подвешенных” цепей ПС и ПТХБ при формировании надмолекулярной структуры и таким образом могут способствовать организации структуры с более полным фазовым разделением компонентов. В подобной фиксированной спшивками структуре изменения фазового состояния компонентов при нагревании не наблюдается.

Исследования молекулярной динамики позволяют сделать вывод о фазовом состоянии ПТХБ в интерполимерных системах с относительно небольшим содержанием этого компонента. На кривой ДСК образца интерполимера ИП-3 фиксируется только релаксационный переход, соответствующий T_c индивидуального ПС. Однако анализ кинетики гибели макрорадикалов позволяет сделать определенные заключения о состоянии ПТХБ-части в этой полимерной системе.

Содержание ПС в указанном образце составляет 94%, поэтому, несмотря на низкий выход, радикалы и ион-радикалы ПС-части вносят значительный вклад в общий состав парамагнитных частиц облученного ИП-3. Сложный состав парамагнитных частиц делает малоинформативным анализ суммарной кривой размораживания для этого образца. В данном случае наиболее интересным представляется анализ изменения концентрации хлораллильных радикалов с повышением температуры. Однако их относительно широкий плохо разрешенный сигнал может накладываться на

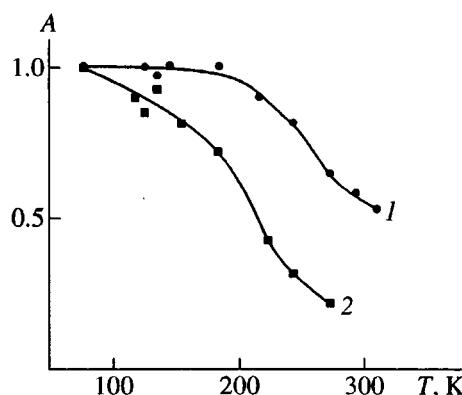


Рис. 5. Кривые размораживания радикалов ЦГД-типа в ПС (1) и хлораллильных радикалов в интерполимере ИП-3 (2). Процедура выделения сигналов отдельных радикалов описана в тексте.

сигналы радикалов бензильного и циклогексадиенильного (ЦГД) типа ПС. Радикалы ЦГД-типа дают в спектре ЭПР тройчатый тройплет с константами СТВ 4.7 и 1.0 мТл соответственно [14], причем крайние компоненты основного тройплета радикалов ЦГД-типа в облученном ПС поддержат очень небольшой вклад сигналов от радикалов других типов. Это позволяет проследить за поведением радикалов ЦГД-типа по изменению интенсивности сигнала крайних компонент (рис. 2).

На рис. 5 представлены зависимости интенсивности сигнала ЦГД-радикалов в ПС и интенсивности сигнала радикалов в интерполимере ИП-2, наблюдаемого в соответствующих полях, от температуры отжига. Хорошо видно, что кривая 2 на рис. 5 в интервале 77–273 К соответствует поведению хлораллильных радикалов в ПТХБ (рис. 1). В то же время гибель радикалов ЦГД-типа в индивидуальном облученном ПС в этом интервале температур практически не происходит. T_c индивидуального ПС и ПС-матрицы интерполимера ИП-2 практически совпадают (таблица), поэтому и интервалы гибели радикалов ПС-части данной интерполимерной системы должны соответствовать релаксационным переходам в индивидуальном ПС.

Отсутствие заметного вклада радикалов ЦГД-типа для кривой размораживания интерполимера ИП-2 можно объяснить особенностями реакций ионных частиц в облученных интерполимерах. Механизм образования радикалов ЦГД-типа в ПС связан с реакциями электронов с ионами RH_2^+ [14]. Звенья ПТХБ являются эффективными акцепторами электронов [5]. В случае интерполимеров реакции электронов ПС-матрицы со звеньями ПТХБ приводят к существенному положительному отклонению в образовании хлорал-

ильных радикалов и подавлению образования радикалов ЦГД-типа.

В облученном ПС электроны способны мигрировать на расстояние несколько нанометров [4, 15] и неаддитивные эффекты, связанные с их реакциями, не могут проявляться для систем с протяженными фазами. Следовательно, ПС- и ПТХБ-части данной системы разделяются на микрофазы. Одинаковый характер кривых размораживания хлораллильных радикалов в ИП-3 и ПТХБ свидетельствует о том, что составляющий 6% ПТХБ в этой интерполимерной системе формирует индивидуальную диспергированную микрофазу.

Таким образом, анализ температурных зависимостей гибели парамагнитных частиц, образующихся при облучении интерполимеров, позволяет получать данные о локальной подвижности участков цепей макромолекул, в том числе в области низких температур (существенно ниже T_c), хотя конкретная интерпретация соответствующих релаксационных явлений требует дополнительного изучения. Существенно, что характеристические температуры интенсивной гибели радикалов полиенильного типа хорошо коррелируют с данными ДСК для фаз, содержащих ПТХБ. Сопоставление данных о гибели радикалов с результатами калориметрических исследований позволяет достаточно надежно идентифицировать область локализации релаксационных процессов в микрогетерогенных интерполимерах.

Продукты, выделенные на ранней стадии интерполимерной реакции, отличаются ярко выраженной зависимостью структуры от предыстории образца. В этом случае нагревание выше T_c может приводить к изменению характера микрофазного разделения компонентов. Сетчатая структура интерполимеров, образующихся на глубоких стадиях синтеза, препятствует взаимопроникновению цепей ПС и ПТХБ при формировании надмолекулярной структуры. Это приводит к тому, что ПС и ПТХБ образуют преимущественно индивидуальные микрофазы. Пространственная система сшивок препятствует изменению структуры при нагревании выше T_c микрофаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воинцева И.И., Ефстифеева И.И., Аскадская Е.А., Казанцева В.В. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 5. С. 1142.
2. Воинцева И.И., Ефстифеева И.И., Ларина Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 941.
3. Никольский О.Г., Оболонкова Е.С., Ефстифеева И.И., Аскадская Е.А., Воинцева И.И., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 693.
4. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 88.

5. Зезин А.А., Фельдман В.И., Воинцева И.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 231.
6. Коршак В.В., Супрун А.П., Воинцева И.И., Мустафаева Б.Б., Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 111.
7. Барченев Г.М., Синицына Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 799.
8. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 323.
9. Roe R.J., Fishis M., Chang J.C. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 1091.
10. Han Ch.D., Baik D.M., Sacurue S., Hashimoto T. // Polym. J. 1985. V. 21. № 10. P. 841.
11. Gohil R.M. // Colloid Polym. Sci. 1986. V. 264. № 8. P. 847.
12. Mori K., Hasegawa H., Hashimoto T. // Polym. J. 1975. V. 17. № 6. P. 799.
13. Воинцева И.И., Ларина Т.А., Евстифеева И.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1993.
14. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 925.
15. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 3. С. 172.

Specific Features of Molecular Dynamics of Microheterogeneous Interpolymers of Poly(chlorobutadiene) and Polystyrene

A. A. Zezin*, V. I. Fel'dman*, V. S. Tikhomirov*, N. P. Bessonova*, and I. I. Vointseva**

*State Scientific Center of the Russian Federation "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

The kinetics of macroradical loss in irradiated interpolymers of poly(1,1,2-trichlorobutadiene) and polystyrene isolated at different stages of interpolymer reaction was studied. The results obtained were compared with the DSC data. It was concluded that the character of component segregation significantly depends on both the degree of completion of the interpolymer reaction and the procedure of sample preparation. Specific features of the formation of the interpolymer microstructure and its effect on molecular mobility were discussed.