

УДК 541(64+15):547(313.2+314.2)

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РЕАКЦИЙ МАКРОРАДИКАЛОВ В γ -ОБЛУЧЕННОМ СОПОЛИМЕРЕ ЭТИЛЕНА С АЦЕТИЛЕНОМ¹

© 2002 г. С. В. Нестеров*, В. И. Фельдман**, Г. П. Белов***

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

***Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 29.11.2001 г.
Принята в печать 07.03.2002 г.

Идентифицированы радикальные продукты γ -радиолиза сополимера этилена с ацетиленом и оценены их радиационно-химические выходы при температуре облучения $T_{\text{обл}} = 77$ и 293 К. Предполагается, что неаддитивность образования полиенильных радикалов в облученном при 77 К сополимере обусловлена переносом положительного заряда (“дырки”) вдоль ПЭ-цепи с последующим де-протонированием на границе полиэтиленовых и полиацетиленовых блоков. При размораживании образцов в интервале 220–353 К обнаружен перенос радикального центра, приводящий к образованию полиенильных радикалов. Оценена стабильность макрорадикалов различных типов при 293–353 К.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение инициированных γ -излучением эффектов в микрогетерогенных блок-сополимерах представляет интерес, поскольку такая информация дает ключ к пониманию механизма переноса заряда и возбуждения в макромолекулах и организованных полимерных системах. В случае, когда размеры микрофаз соизмеримы с расстоянием миграции первичных заряженных частиц и возбуждения, возможно возникновение необычных радиационно-химических эффектов, например селективная локализация радиационно-химических превращений в одной из фаз. Так, ранее было показано, что при облучении бутадиен-стирольных блок-сополимеров с размером микродоменов порядка 10 нм происходит неаддитивное образование парамагнитных частиц вследствие межфазной миграции электронов [1]. С другой стороны, исследования особенностей радиационно-химических процес-

сов в высококристалличном ПЭ при низких температурах позволили обнаружить перенос положительного заряда “дырки” вдоль цепи полимера на значительные расстояния (до конформационного дефекта или границы кристаллита) [2, 3]. Такие эффекты, в принципе, открывают новые возможности для селективного радиационного модификации блок-сополимеров с целью получения новых материалов со специфическими свойствами.

С этой точки зрения крайне интересные объекты исследования – сополимеры этилена с ацетиленом, содержащие как насыщенные полиметиленовые блоки, так и ненасыщенные сопряженные фрагменты, потенциалы ионизации и энергия возбуждения которых ниже. Из-за плохой смешиваемости фаз сополимеры этилена с ацетиленом являются гетерогенными с выраженным межфазным разделением, следовательно, они удобны для изучения процессов межфазного переноса поглощенной энергии.

Цель настоящей работы – изучение особенностей образования и локализации макрорадикалов в γ -облученном сополимере этилена с ацетиленом.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33115а).

E-mail:neste@cc.nifhi.ac.ru (Нестеров Сергей Владимирович).

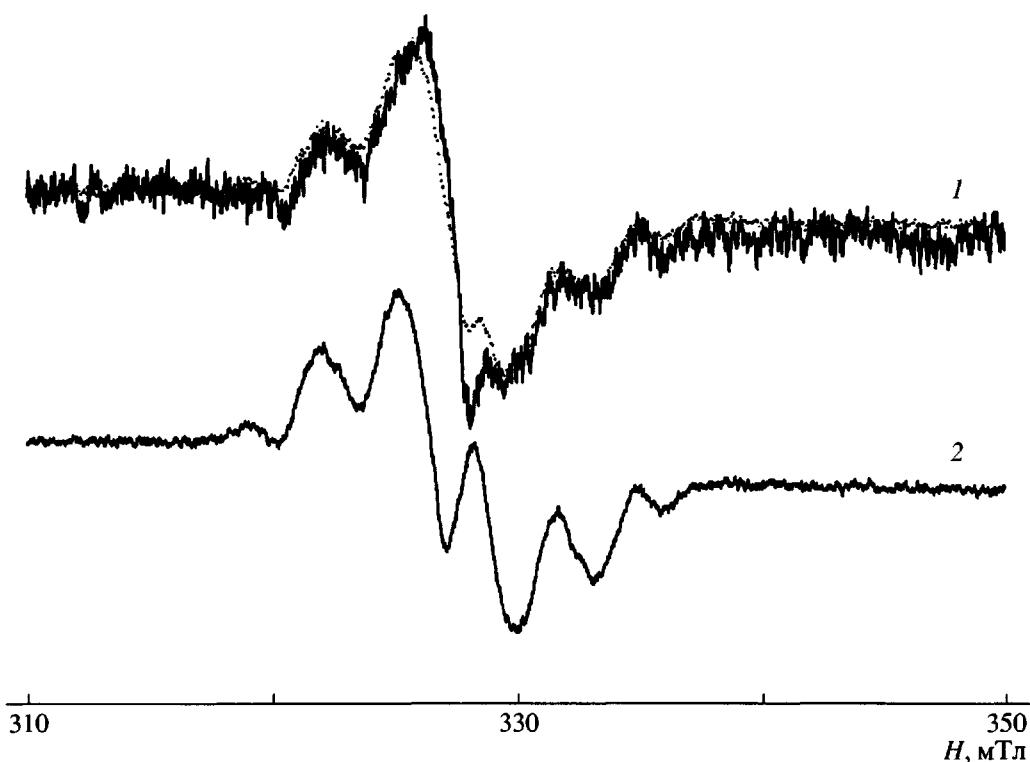


Рис. 1. Спектры ЭПР сополимера этилена с ацетиленом (1) и полиэтилена ПЭЛ-1 (2), γ -облученных при 77 К до дозы 20 кГр. Температура регистрации спектров 77 К. Штриховая линия – спектр сополимера при дозе облучения 50 кГр.

ном, оценка неаддитивных эффектов на ранних стадиях радиационно-химических процессов и исследование вторичных реакций стабилизованных радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами сравнительного исследования служили сополимер этилена с ацетиленом $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CH}=\text{CH})_m-$, содержащий ~7 мол. % полиацетиленовых блоков, и полиэтилен ПЭЛ-1 ($M_\eta = 3.5 \times 10^4$, степень кристалличности 60%). Сополимер получали в среде гептана на катализической системе $\text{VOCl}_3-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при 298 К и давлении смеси сомономеров 1 МПа. Сополимеризацию осуществляли при интенсивном перемешивании в термостатированном стальном реакторе. Давление смеси сомономеров поддерживали на заданном уровне. После завершения реакции катализатор разрушали этанолом, полученный сополимер отмывали от катализатора и сушили в вакууме при 323–333 К. Содержание ацетиlena в сополимере оценивали по количеству мономера, вступившего в реакцию в процессе синтеза.

Для обоих полимеров характерна низкая степень разветвленности, что позволяет пренебречь

влиянием боковых групп на локализацию радиационно-химических эффектов. Полимерные образцы вакуумировали до остаточного давления 1.3 Па и облучали в ампулах из стекла “Луч”, не дающего сигнала ЭПР при облучении, при 77 и 293 К на γ -источнике ^{60}Co . Мощность дозы составляла 4.4–7.5 Гр/с. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре Х-диапазона с ВЧ-модуляцией 100 кГц, изготовленном Акционерным обществом “СПИн” (Санкт-Петербургские инструменты), Санкт-Петербург. Уровень СВЧ-мощности составлял 5–500 мкВт, температура измерения 77 и 293 К. Размораживание образцов проводили с использованием системы термостатирования азотного диапазона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр ЭПР сополимера этилена с ацетиленом γ -облученного при 77 К представлен на рис. 1 (спектр 1). Интенсивность центральной линии спектра уменьшалась при увеличении поглощенной дозы, а с ростом СВЧ-мощности радиоспектрометра происходило ее более быстрое насыщение по сравнению с другими компонентами спектра. Отжиг сополимера при комнатной температуре с последующей регистрацией спектра ЭПР при 77 К

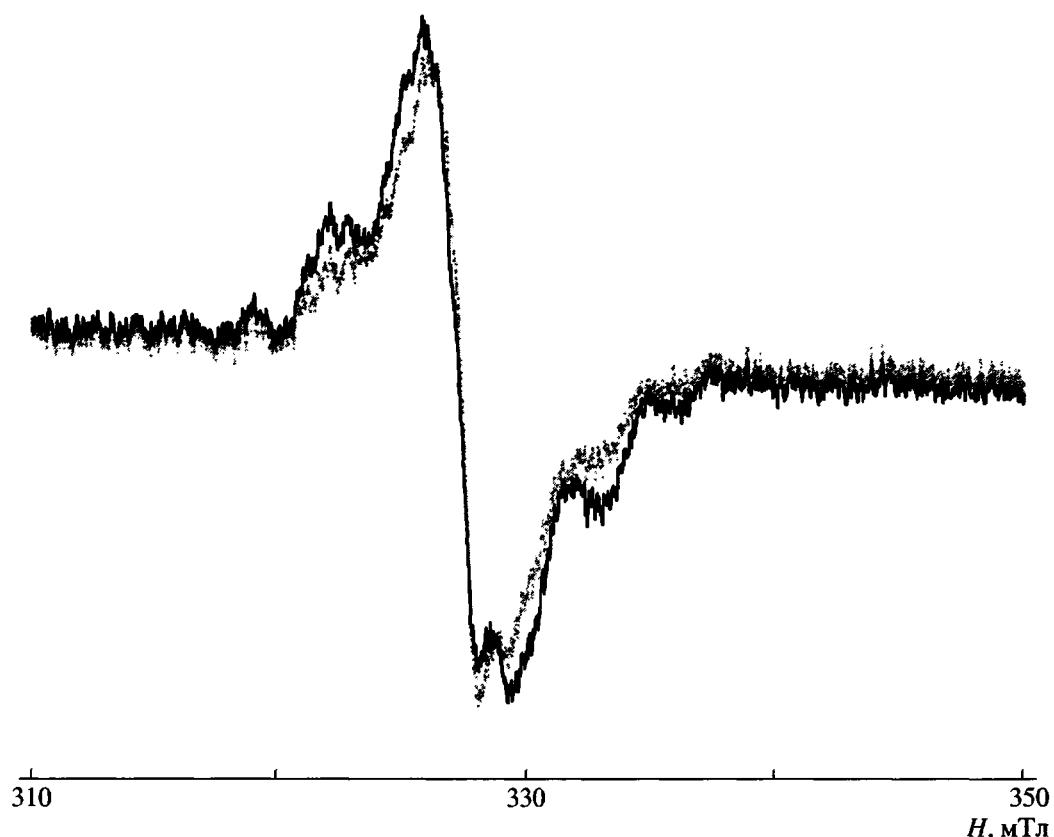


Рис. 2. Изменение спектра ЭПР сополимера, γ -облученного при 77 К дозой 55 кГр, в результате отжига при комнатной температуре. Время отжига 40 с (сплошная кривая) и 22 мин (штриховая).

привел к изменениям, показанным на рис. 2. Такое поведение позволило предположить, что экспериментальный спектр сополимера (рис. 1, спектр 1), представляет собой суперпозицию сигналов двух радикалов. В центральной части спектра присутствует синглет шириной 1.5–1.7 мТл, приписанный радикалам $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=$ полиенильного типа. Второй сигнал соответствует серединным алкильным $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалам ($a_{\alpha}^{\text{H}} = 2.4$ мТл, $a_{\beta}^{\text{H}} = 3.3$ мТл [4])².

В условиях измерения ширина линии в спектре ЭПР составляет ~ 1.0 мТл, что приводит к перекрыванию линий СТС. В результате наблюдаемый спектр серединных алкильных радикалов представляет собой секстет уширенных линий.

² Фактически, сверхтонкое взаимодействие с α -протоном характеризуется значительной анизотропией, что в случае макроскопически неупорядоченных образцов сказывается прежде всего на форме линии. Однако для целей настоящей работы изотропное представление спектра оказывается вполне достаточным.

Спектр ЭПР полиэтилена ПЭЛ-1 γ -облученного при 77 К (рис. 1, спектр 2) соответствует секстету серединных алкильных радикалов в согласии с имеющимися данными для линейного ПЭ [4].

Компьютерное моделирование и вычитание экспериментальных спектров подтвердило правильность предложенной идентификации paramagnитных центров, стабилизированных в сополимере этилена с ацетиленом при $T_{\text{обл}} = 77$ К. На рис. 3 (спектр 1) представлен модельный спектр смеси алкильных и полиенильных радикалов с соотношением 7 : 3, который достаточно хорошо согласуется с экспериментальным. С другой стороны, вычитанием экспериментального спектра ПЭЛ-1 из спектра сополимера был получен разностный спектр (рис. 3, спектр 2), что позволило оценить долю полиенильных радикалов непосредственно из экспериментальных данных. В диапазоне поглощенных доз 10–50 кГр эта величина составляет около 0.3. При проведении вычитания интенсивности спектров соглашались таким образом, чтобы амплитуды боковых компонент, обусловленных алкильными радикалами, были равны.

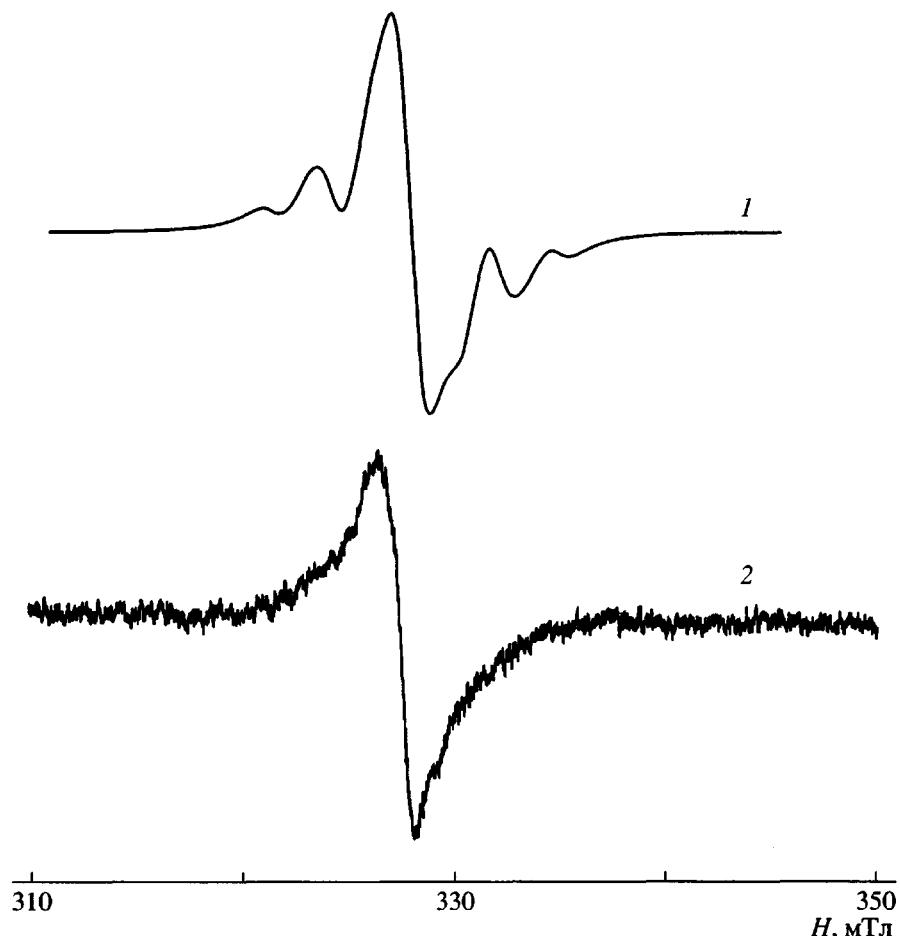
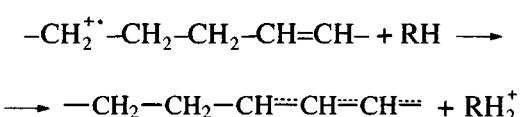


Рис. 3. Модельный спектр смеси алкильных (70%) и полиенильных (30%) радикалов (1) и разностный спектр (2), полученный вычитанием экспериментального спектра облученного ПЭ из спектра облученного сополимера. Пояснения в тексте.

Сравнение полученной доли полиенильного радикала с составом сополимера (электронные доли ПЭ и полиацетиленового компонентов составляют 0.935 и 0.065 соответственно) свидетельствует о существовании значительного неаддитивного эффекта в образовании полиенильных радикалов, т.е. о переносе поглощенной энергии с насыщенных этиленовых на ненасыщенные ацетильные блоки.

При анализе механизмов переноса энергии следует учесть, что суммарный выход радикалов в ПЭ и сополимере практически одинаков (при 77 К соответствующие величины равны 2.9 ± 0.2 и 3.1 ± 0.3 радикал/100 эВ). Таким образом, отсутствует защитный эффект типа “тубки”, которого бы следовало ожидать при передаче возбуждения на более устойчивые полиацетиленовые блоки. По нашему мнению, наблюдаемый результат логично объяснить миграцией “дырки” по цепи ПЭ с последующим депротонированием на границе

блоков, приводящим к образованию радикалов полиенильного типа



При этом суммарный выход радикалов G_{Σ} может оставаться неизменным, в то время как относительный вклад полиенильных радикалов в G_{Σ} возрастает. Ранее было показано, что подобный механизм позволяет объяснить селективную локализацию радикального центра на конформационных дефектах при облучении ПЭВП и ПЭ, имеющего кристаллиты с выпрямленными цепями, при гелиевых температурах [2]. Существенно, что, согласно работе [3], расстояние миграции “дырки” может достигать значительных величин (десятка нанометров) и по существу ограничивается расстоянием между структурными или химическими дефектами.

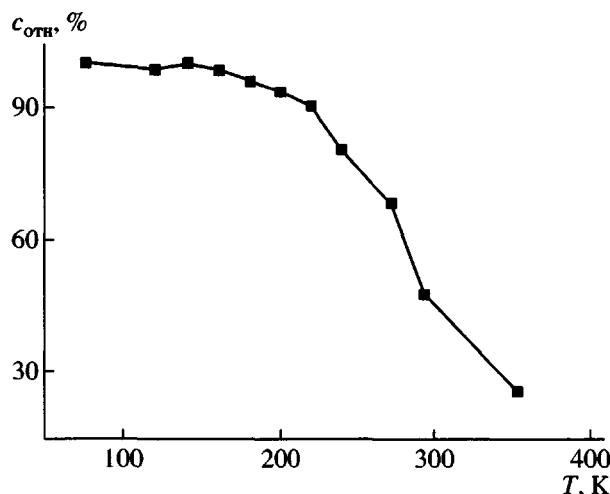
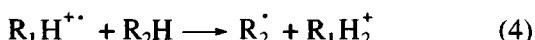
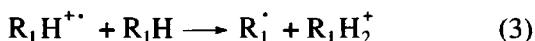


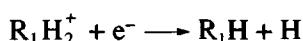
Рис. 4. Кривая размораживания радикалов в γ -облученном сополимере этилена с ацетиленом, температура облучения 77 К, доза облучения 24 кГр, выдержка образца при заданной температуре 5 мин. $c_{\text{отн}}$ – относительная концентрация радикалов.

Упрощенную схему образования наблюдаемых радикалов в сополимере в этом случае можно представить следующим образом:



Здесь R_1 представляет собой алкильный, а R_2 – полиенильный радикал.

Альтернативная возможность объяснения неаддитивности образования радикалов связана с реакциями атомов водорода. Атомы Н при облучении ПЭ образуются при распаде возбужденных состояний, возникающих в реакции (2), или в результате нейтрализации протонированных ионов $R_1H_2^+$ электронами



Они могут либо реагировать с молекулами ПЭ путем отрыва атомов водорода с образованием алкильных радикалов, либо присоединяться к двойной связи полиацетиленовых блоков с образованием радикалов полиенильного типа



Обе указанные реакции протекают достаточно быстро даже при самых низких температурах (вплоть до 4 К) [5].

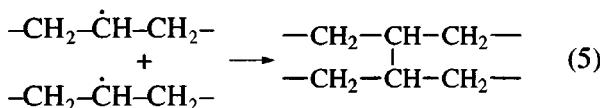
Возможность проявления неаддитивных эффектов в микрогетерогенных системах в этом случае существенно зависит от расстояния миграции атомов Н до их реакции. Собственно возможность такой миграции определяется наличием избыточной кинетической энергии у атомов водорода в момент их образования. Прямые экспериментальные данные о расстояниях миграции атомов водорода в ПЭ при 77 К отсутствуют. Между тем, согласно данным работы [5], в кристаллах алканов при криогенных температурах основная часть (не менее 80%) атомов водорода, возникающих при облучении, термализуется и вступает в реакцию на расстояниях до 1.6 нм, что проявляется в образовании соответствующих скоррелированных радикальных пар. Это расстояние, очевидно, заметно меньше, чем размер ПЭ-блоков в сополимере, и в таком случае трудно ожидать проявлений заметных неаддитивных эффектов в результате межфазной миграции атомов Н. Тем не менее для окончательного решения вопроса необходимы дополнительные исследования.

Ранее методом резонансного рамановского рассеяния были определены размеры ненасыщенных блоков в сополимере, содержащем 2–24 мол. % жесткого полиацетиленового фрагмента, и было показано, что в распределении сопряженных блоков существует бимодальность, причем имеются как относительно протяженные участки (70–100 звеньев $-\text{CH}=\text{CH}-$), так и короткие фрагменты (~15–20 звеньев $-\text{CH}=\text{CH}-$) [6, 7]. Ширина синглета полиенильных радикалов (1.5–1.7 мТл) в полученных нами спектрах ЭПР указывает на преимущественную делокализацию спиновой плотности на коротких ацетиленовых блоках с размером 10–30 звеньев, которые располагаются между чередующимися трехмерно упорядоченными кристаллитами полиацетилена и ПЭ. Образование алкильных радикалов в ПЭ-фазе происходит по реакции (3).

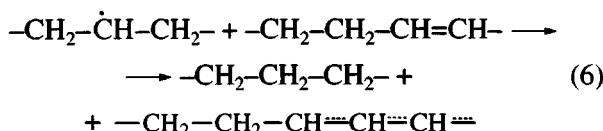
Для анализа особенностей пострадиационных реакций макrorадикалов в облученном сополимере была изучена кинетика гибели радикалов различного типа в обоих образцах.

Кривая размораживания радикалов в γ -облученном при 77 К сополимере этилена с ацетиленом представлена на рис. 4. Заметная гибель радикалов происходит в диапазоне 220–240 К, соответствующем области β -релаксации ПЭ, причем при разогреве образца до 273 К сохраняется ~75% радикалов, что свидетельствует о их значительной устойчивости.

На рис. 5 приведена кинетика гибели радикалов различных типов при 293 и 353 К в сополимере этилена с ацетиленом и полиэтилене ПЭЛ-1, γ -облученных при 77 К. При 293 К кинетические кривые в сополимере и ПЭЛ-1 быстро выходят на плато (кривые 1 и 2), причем концентрация оставшихся радикалов в сополимере выше в ~1.5 раза. Обращает на себя внимание, что, несмотря на незначительное изменение концентрации радикалов при отжиге образца более 5 мин при 293 К, вид ЭПР спектра сополимера претерпевал изменения, свидетельствующее об увеличении доли полиенильных радикалов в спектре ЭПР: интенсивность центральной компоненты спектра возрастила, в то время как СТС алкильных радикалов несколько "размывалась" (рис. 2). Путем компьютерного вычитания экспериментальных спектров определены доли алкильных и полиенильных радикалов в спектрах сополимера при различных временах отжига и оценена их концентрация в образцах. Оказалось, что при $t = 22$ мин доля полиенильных радикалов в спектре ЭПР сополимера составила ~70%. Кривые 5 и 6 на рис. 5 демонстрируют изменение концентрации алкильных и полиенильных радикалов при разогреве образца сополимера от 77 до 293 К. Видно, что концентрация алкильных радикалов быстро снижается, а концентрация полиенильных радикалов незначительно увеличивается. Гибель алкильных радикалов при разогреве образца происходит по двум направлениям: в результате рекомбинации



и миграции радикального центра с насыщенных на ненасыщенные блоки, которая протекает с достаточной эффективностью



Механизм миграции радикального центра в рассматриваемой области температур скорее всего состоит в межмолекулярном переносе атома водорода, который является предпочтительным по сравнению с миграцией атома водорода вдоль цепи (прежде всего, по геометрическим причинам, обуславливающим структуру переходного состояния [8]).

Следует отметить практическое отсутствие сигнала аллильных радикалов в спектре сополимера после его разогрева до комнатной температуры или при $T_{\text{обл}} = 293$ К. Это свидетельствует о

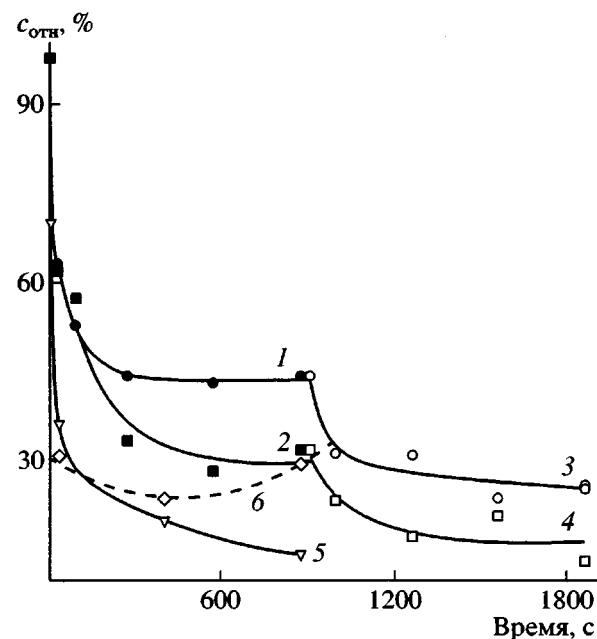


Рис. 5. Кинетика гибели радикалов в сополимере этилена с ацетиленом (1, 3) и ПЭЛ-1 (2, 4) при 293 (1, 2) и 353 К (3, 4); 5, 6 – изменение относительной концентрации алкильных (5) и полиенильных (6) радикалов в сополимере при 293 К.

низкой концентрации изолированных двойных связей в ПЭ-блоках исходного сополимера.

При дальнейшем разогреве облученных образцов сополимера и ПЭЛ-1 до 353 К вновь происходит резкое уменьшение концентрации радикалов с последующим замедлением гибели (рис. 5, кривые 3 и 4), причем соотношение суммарных концентраций радикалов в сополимере и ПЭЛ-1 сохраняется примерно на том же уровне, что и при 293 К. В целом полученные зависимости соответствуют ступенчатой кинетике гибели радикалов, которую обычно объясняют кинетической неэквивалентностью последних, обусловленной неоднородностью пространственного распределения и структуры полимерной матрицы.

Увеличение температуры облучения образцов с 77 до 293 К приводит к изменению относительных концентраций алкильных и полиенильных радикалов. На рис. 6 приведены спектры ЭПР сополимера и ПЭЛ-1, γ -облученных при 293 К, записанные при 77 и 293 К. В спектре ПЭЛ-1, как и при облучении при 77 К, в основном наблюдается секстет серединных алкильных радикалов, и вид спектра не изменяется при увеличении температуры регистрации (рис. 6, спектр 3). Спектр сополимера, облученного при 293 К, в условиях измерения при низкой температуре представляет собой сигнал с плохо разрешенной СТС, которая стано-

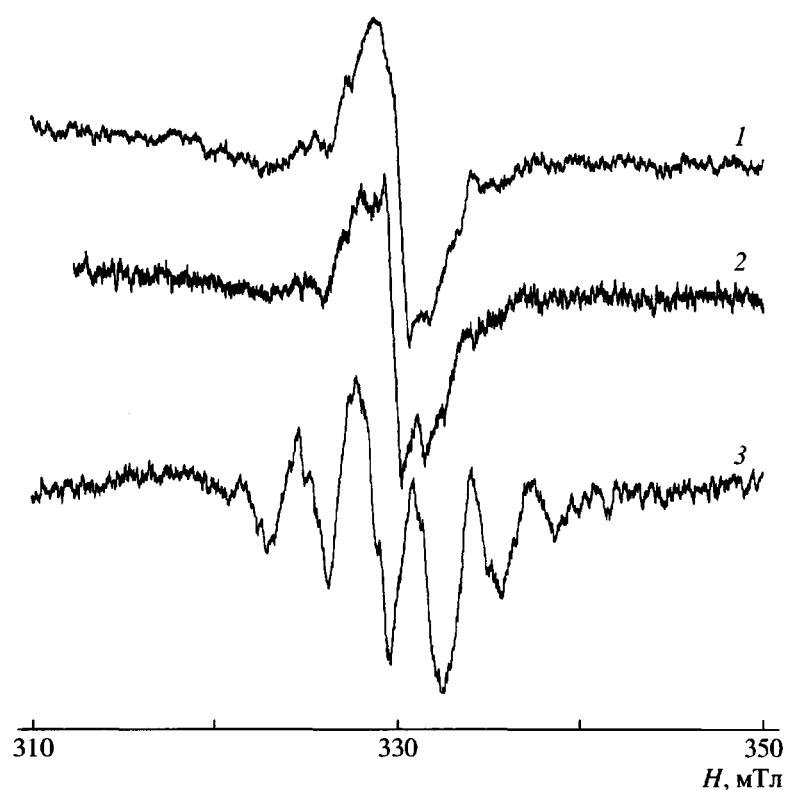


Рис. 6. Спектры ЭПР γ -облученных при 293 К сополимера этилена с ацетиленом (1, 2) и ПЭЛ-1 (3). Температура регистрации спектров 77 (1, 3) и 293 К (2).

вится более отчетливой при увеличении температуры образца (рис. 6, спектр 2). Экспериментальный спектр облученного при 293 К сополимера соответствует суперпозиции сигналов полиенильных и алкильных радикалов со значительно меньшей долей алкильных радикалов по сравнению со спектром, полученным при облучении сополимера при 77 К. В условиях облучения при 293 К наряду с накоплением алкильных радикалов происходит их гибель в результате реакций (5) и (6). Оценка суммарных выходов радикалов в сополимере и ПЭЛ-1 при $T_{\text{обл}} = 293$ К дает значения 1.8 ± 0.3 и 1.3 ± 0.2 радикал/100 эВ соответственно.

Обратим внимание на то, что устойчивость радикалов, стабилизированных в сополимере этилена с ацетиленом при комнатной температуре, может быть использована для эффективного пострадиационного модифицирования сополимера, в частности, путем прививки различных мономеров. Для оценки реальных перспектив такого модифицирования необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, при γ -облучении сополимера этилена с ацетиленом наблюдаются неаддитивные эффекты как на ранних стадиях образования радикалов, так и на стадии радикальных реакций.

Неаддитивность образования полиенильных радикалов при $T_{\text{обл}} = 77$ К, по нашему мнению, обусловлена переносом положительной “дырки” вдоль ПЭ-цепи и последующим депротонированием на границе ПЭ- и полиацетиленовых блоков. Снижение концентрации алкильных радикалов при увеличении температуры γ -облученного сополимера от 77 К до комнатной происходит в результате реакции рекомбинации и межмолекулярной миграции радикального центра с ПЭ-блока на полиацетиленовый.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 88.
2. Feldman V.I. // Appl. Radiat. Isot. 1996. V. 47. № 11/12. P. 1497.
3. Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 3. С. 519.
4. Пищежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.

5. *Toriyama K., Muto H., Nunome K., Fukaya M., Iwasaki M.* // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. № 5/6. P. 1041.
6. *Алешин А.А., Гук Е.Г., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Белов Г.П., Белов Д.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1179.
7. *Марихин В.А., Новак И.И., Гук Е.Г., Кулик В.Б., Мясникова Л.П., Белов Г.П.* // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 11. С. 2106.
8. *Bartos J., Tino J.* // Polymer. 1986. V. 27. № 2. P. 281.

Peculiarities of Formation and Reactions of Macroradicals in γ -Irradiated Ethylene–Acetylene Copolymer

S. V. Nesterov*, V. I. Fel'dman**, and G. P. Belov***

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya, 70, Moscow, 117393 Russia

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

***Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract—The radical products of γ -radiolysis of ethylene–acetylene copolymer were identified, and their radiation-chemical yields were estimated for irradiation at 77 and 293 K. It is suggested that the non-additive effect in formation of polyenyl radicals in the copolymer irradiated at 77 K is due to the positive hole migration along the polyethylene chain followed by deprotonation at the boundary between polyethylene and polyacetylene blocks. The radical site transfer resulting in formation of polyenyl radicals was found to occur upon warming the irradiated samples up to 220–353 K. The stability of macroradicals of various kinds within the temperature region of 293 to 353 K was estimated.