

На правах рукописи

Зезин Алексей Александрович

РОЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И
МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКИ В ЛОКАЛИЗАЦИИ
ИОННЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ РАДИОЛИЗЕ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Специальность 02.00.06 - Высокомолекулярные
соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2005

Работа выполнена в Институте синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор Фельдман Владимир Исаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Милинчук Виктор Константинович

доктор химических наук, Кабанов Виталий Яковлевич

доктор химических наук, профессор Зеленецкий Александр Николаевич

Ведущая организация:

Химический факультет Московского Государственного Университета

им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «20» октября 2005 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 при Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, Профсоюзная ул., д. 70

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

Автореферат разослан «17» сентябрь 2005 года

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
Д 002.085.01,
кандидат химических наук



Бешенко М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Проблемы контролируемого радиационного модифицирования полимерных систем, разработки эффективных методов их стабилизации и управляемой деструкции непосредственно связаны с исследованием факторов, определяющих процессы образования и реакций активных частиц при облучении полимеров. Изучение закономерностей поведения активных частиц (радикалов, ионов, ион-радикалов) представляет также самостоятельный интерес для понимания механизмов химических превращений полимеров в различных условиях.

Полимерным материалам присущи специфические особенности строения, которые оказывают определяющее влияние на механизмы радиационно-химических процессов. Наличие в полимерах и сополимерах звеньев разной химической структуры, кристаллических и аморфных областей, примесей заставляет рассматривать их как многокомпонентные гетерогенные системы. Исследование механизмов транспорта активных частиц и передачи энергии в условиях низкой диффузионной подвижности имеет важнейшее значение для понимания локализации радиационно-химических процессов в твердых полимерах. Структурные образования в полимерных системах часто имеют размер порядка нескольких нанометров (или десятков нанометров), что сопоставимо с масштабом радиационно-химических процессов (расстояниями передачи энергии и миграции активных частиц). Этот факт можно считать принципиальным обоснованием актуальности исследования роли «дальнодействующих» эффектов на ранних стадиях радиационно-химических процессов.

Взаимодействие ионизирующих излучений с полимерами приводит на первой стадии непосредственно к образованию ион-радикальных частиц. Именно дальнейшие физико-химические превращения этих частиц определяют характер структурных и химических изменений в облученном полимере и, в конечном итоге, - изменений свойств облученного материала. Поэтому изучение роли первичных заряженных частиц и масштаба их реакций; условий, контролирующих эффективность ион-радикальных процессов в полимерных системах различной химической и надмолекулярной структуры, является актуальным как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 300 ав 680

К моменту постановки данной работы основная проблема заключалась в недостатке непосредственной экспериментальной информации о механизмах, определяющих локализацию радиационно-химических процессов в полимерных системах. Между тем, прогресс, достигнутый как в радиационной химии, так и в химии высокомолекулярных соединений, позволил осуществить постановку фундаментальных исследований в этом направлении на качественно новой основе. Это обусловлено, во-первых, получением большого массива новых экспериментальных и теоретических данных о строении и механизмах реакций первичных активных частиц при радиолизе низкомолекулярных органических соединений, и, во-вторых, развитием методов синтеза и структурных исследований полимерных систем со специальной химической и надмолекулярной организацией (полимеров различной тактичности, блок-сополимеров, интерполимеров, поликомплексов). Непосредственной отправной точкой при постановке настоящей работы в существенной степени послужила оригинальная концепция селективности радиационно-химических процессов в твердых органических системах, основанная на учете специфической избирательности реакций ионизированных молекул, разработанная в начале девяностых годов прошлого столетия в НИФХИ им. Л.Я. Карпова (а затем в ИСПМ РАН) коллективом исследователей под руководством В. И. Фельдмана [1].

Целью работы являлось систематическое исследование влияния химической структуры и молекулярной упаковки на эффективность, направление и масштабы радиационно-химических процессов с участием ион-радикалов и анализ общих механизмов локализации радиационно-химических превращений в полимерных системах.

В соответствии с этим основные задачи работы состояли в следующем:

- получение систематической экспериментальной информации о механизмах образования парамагнитных частиц в облученных полимерах и перераспределения энергии при радиолизе полимерных систем различного типа
- получение экспериментальных данных о расстояниях миграции электронов и передачи «дырки» и изучение условий, определяющих локализацию радиационно-химических процессов с участием заряженных частиц в полимерных системах

-изучение влияния молекулярной упаковки на структуру и выходы, образующихся при радиолизе заряженных и нейтральных радикальных частиц
-исследование особенностей радиационно-химических процессов в микрогетерогенных системах, включающих микрофазы с различными электронными свойствами.

Научная новизна

В работе получены принципиально новые экспериментальные результаты, перечисленные ниже, и выносимые на запиту:

Систематически исследованы структура и выходы парамагнитных частиц, стабилизирующихся при радиолизе гомогенных и микрогетерогенных полимерных систем различных типов (смесей полимеров с низкомолекулярными соединениями, сополимеров, поликомплексов), а также их гомополимеров и низкомолекулярных аналогов; оценены характерные масштабы первичных процессов.

Показано, что процессы с участием ионных частиц играют ведущую роль в образовании радикалов в полистироле, полибутадиене, политрихлоробутадиене, комплексах полиакрилат анионов и катионов алкилтриметиламмония. Установлено, что в полимерных системах, включающих эти компоненты, механизмы передачи энергии обусловлены в основном миграцией электронов и передачей «дырки».

Впервые изучено влияние молекулярной упаковки на стабилизацию и реакции заряженных частиц в облученном ПС. Обнаружено что радиационная стойкость ПС зависит от микроструктуры образца и определяется вероятностью образования димерных катион радикалов и эффективностью их рекомбинации с электронами.

Впервые экспериментально обнаружена возможность межфазной миграции электронов в микрогетерогенных сополимерах (бутадиен-стирольные блок-сополимеры, интерполимеры ПС и политрихлоробутадиена). Показано, что при облучении микрогетерогенных полимерных систем, содержащих ионогенные группы, локализация радикальных частиц происходит вблизи ионных связей вследствие миграции положительных и отрицательных зарядов на расстояние нескольких нанометров.

Впервые систематически исследованы особенности передачи «дырки» между катион-радикалами и молекулами органических соединений близкого

химического строения в жесткой инертной матрице. Показано, что в твердых телах при разностях энергии ионизации молекул менее 0,5 эВ эффективность и направление переноса могут зависеть от конформации катион-радикала и межмолекулярных взаимодействий. В полимерных материалах расстояние переноса «дырки» определяется химической и надмолекулярной структурой.

Впервые продемонстрирована возможность существенного повышения выхода радикалов в исследуемых органических соединениях в присутствии акцепторов электронов в условиях замороженной молекулярной подвижности.

Практическая значимость работы

Понимание особенностей механизма и масштаба первичных ионных процессов имеет ключевое значение для формулировки принципов управления локализацией радиационно-химических реакций и контроля пострадиационных процессов в высокомолекулярных соединениях. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых подходов к радиационному модифицированию сложных полимерных систем, принципов регулирования радиационной чувствительности полимерных материалов на основе полистирола, в частности, спиртоспиртов и резистов для электронно-лучевой литографии сверхвысокого разрешения, направленного модифицирования сополимеров.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований, теоретическом и методическом обосновании путей их реализации, непосредственном выполнении большинства исследований; интерпретации трактовке и обобщении полученных результатов.

Отдельные этапы научных исследований имели финансовую поддержку Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-33115 и 03-03-32719).

Апробация работы

Результаты работы докладывались: на 4-ой Всесоюзной конференции молодых ученых по физической химии (Москва 1990), на Второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной радиационной химии (Обнинск, 1990), на 5-ой Всесоюзной конференции по химии низких температур (Москва, 1991), на 4-ом Европейском Симпозиуме по спектроскопии полимеров, (Санкт Петербург 1992), на Международной конференции по каучуку и резине (Москва 1994), на VII Международном Симпозиуме по магнитному резонансу в

коллоидных системах (Мадрид, Испания 1995), на 19-ой, 20-ой и 21-ой Международных Миллеровских конференциях по радиационной химии (Червия, Италия 1995, Виндермеер, Англия 1997, Арнем, Нидерланды 1999), на 3-ем и 6-ом Международных Симпозиумах по Ионизирующей Радиации и Полимерам (Вейнбюлла, Германия 1998 г, Уфолиз, Бельгия 2004 г), на 3-ей Баховской конференции по радиационной химии (Москва, 2000), на 14ой Международной конференции по ион-радикалам (Уппсала, Швеция, 1996г.), на 1 и 2-ой международных Конференциях по Модификации, Деградации и Стабилизации Полимеров (Палермо, Италия 2000г., Будапешт, Венгрия 2002г.), на Конгрессе Европейской полимерной федерации (Энсхевен Нидерланды 2001г.).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы (279 наименований). Обзор и анализ литературных данных представлены в каждой главе применительно к рассматриваемым вопросам. Работа изложена на 284 страницах, содержит 79 рисунков и 9 таблиц.

Публикации

Основные результаты представлены в 27 печатных работах, включая 15 статей в российских и зарубежных журналах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении дана общая характеристика работы; обсуждаются актуальность проблемы, особенности образования и реакций активных частиц в высокомолекулярных соединениях, роль заряженных частиц в радиационной химии полимеров и предпосылки для постановки работы, а также обосновывается выбор объектов исследования.

В первой главе рассмотрены методические подходы, используемые для изучения механизмов радиационно-химических процессов в полимерах, и получения характеристик используемых образцов.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обеспечивает получение прямой информации о структуре парамагнитных частиц и дает широкие возможности для изучения химического строения продуктов радиолиза, их локального окружения, пространственного распределения и,

следовательно, о локализации первичных процессов в полимерных системах сложного состава. Кроме того, этот метод позволяет получать количественную информацию о выходах парамагнитных частиц и кинетике их реакций. Это обусловило выбор спектроскопии ЭПР в качестве основного метода исследования радиационно-химических процессов в данной работе.

Для исследования влияния химической и надмолекулярной структуры на характер радиационно-химических процессов в работе были выбраны атактический, изотактический и синдиотактический полистирол, полибутадиен, политрихлоробутадиен, бутадиен-стирольные блок-сополимеры, интерполимеры полистирола и политрихлоробутадиена; микрогетерогенные высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы, и низкомолекулярные модельные системы. Возможность варьирования надмолекулярной структуры и химического состава рассматриваемых систем в достаточно широких пределах позволяет использовать их для исследования условий, влияющих на локализацию радиационно-химических превращений в полимерных системах, и масштаба радиационно-химических процессов с участием заряженных частиц.

Анализ химического состава и получение структурных характеристик, исследуемых образцов высокомолекулярных соединений является необходимой задачей для интерпретации радиационно-химических эффектов. В связи с этим в данной работе были экспериментально получены основные характеристики исследуемых образцов (химический состав, степень кристалличности, размеры микродоменов и морфология микрогетерогенных систем, степень фазовой сегрегации компонентов, надмолекулярная структура микрофаз). Для определения состава и структуры полимерных образцов были использованы ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, методы рентгеноструктурного анализа. Облучение образцов при 77 К проводилось с помощью источника γ -излучения $^{60}\text{Сo}$ типа К-120000 (НИФХИ им. Л. Я. Карпова), мощность дозы составляла 1,7 - 22 Гр/с.

Вторая глава посвящена исследованию стабилизации и реакций ион-радикалов в облученном полистироле и его низкомолекулярных аналогах, обсуждается механизм образования парамагнитных частиц и влияние микроструктуры

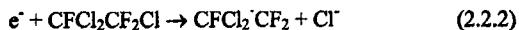
полистирола на выходы заряженных парамагнитных частиц и нейтральных радикалов.

В *разделе 2.1* проведен обзор литературных данных. Исследование структуры образующихся при облучении полистирола активных частиц и механизмов радиационно-химических процессов велись на протяжении нескольких десятилетий [2]. В результате этих исследований была получена достаточно обширная, хотя и весьма противоречивая информация о качественном и количественном составе парамагнитных частиц, образующихся при облучении полистирола. В частности, известно, что, наряду с нейтральными радикалами, в облученном ПС стабилизируются и заряженные парамагнитные частицы. Однако вопросы идентификации активных частиц до настоящего времени остаются дискуссионными. Проблемы механизмов реакций с участием ионных частиц, масштабов первичных радиационно-химических процессов и влияния структурных факторов на механизм образования и превращения ион-радикальных частиц в значительной мере оставались за рамками рассмотрения в ранних работах. Между тем, именно эти процессы имеют первостепенное значение для интерпретации особенностей радиационно-химического поведения как индивидуального ПС, так и многокомпонентных полимерных систем на его основе.

Раздел 2.2 посвящен экспериментальному исследованию стабилизации и реакций ион-радикалов в облученном при 77 К полистироле и его низкомолекулярных аналогах. Ранее сигналы ион-радикалов полистирола, облученного при 77 К, приписывали исключительно отрицательно заряженным частицам. Необходимо отметить, что первичные положительные ионы (cation-радикалы), как правило, не стабилизируются в облученных полимерах и низкомолекулярных органических соединениях даже в условиях низких температур. Однако вопрос о возможной судьбе этих частиц в полистироле и их роли в радиационно-химических процессах остается дискуссионным.

Для ЭПР спектроскопических исследований структуры и реакционной способности первичных катион-радикалов был использован метод низкотемпературной стабилизации во фреоновых матрицах, обладающих высокими потенциалом ионизации и способностью эффективно захватывать электроны [3]. Схема метода фреоновых матриц может быть представлена

следующим образом (на примере наиболее часто используемого в работе фреона-113):



Поскольку этот метод не применим для исследования полимеров, для анализа структуры и свойств катион-радикалов, образующихся в облученном ПС, были привлечены результаты исследований «дырочных» частиц в модельных низкомолекулярных ароматических соединениях. Исследование катион-радикалов алкилбензолов во фреоновых матрицах и компьютерное моделирование спектров показало, что первичные катион-радикалы не стабилизируются в значительных количествах в облученном ПС при 77 К. Вместо этого наблюдаются продукты их превращений. На основании сравнительного анализа результатов, полученных для ПС и модельных систем, был сделан вывод, что для ПС принципиально возможны два пути превращения первичных «дырочных» частиц: 1) ион-молекулярные реакции с образованием замещенных бензильных радикалов и 2) стабилизация «дырок» на ловушках димерного типа с образованием устойчивых димерных катион-радикалов.

Соотношение между этими каналами определяется структурными факторами.

В разделе 2.3 обсуждается влияние надмолекулярной структуры на стабилизацию парамагнитных частиц в облученном полистироле при 77 К.

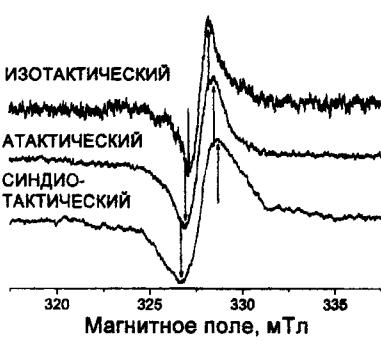


Рисунок 1. Спектры ЭПР образцов изотактического, атактического и синдигатактического ПС, облученных при 77 до дозы 15 кГр. Спектры зарегистрированы при СВЧ-мощности 10 мкВт.

Как показали результаты сравнительных исследований, ширина синглетов стабилизированных заряженных парамагнитных частиц в спектрах ЭПР

образцов атактического, изотактического и синдиотактического полистирола варьируется от 1,15 до 1,7 мТл (рис. 1). Это свидетельствует о стабилизации парамагнитных частиц различного типа в исследованных образцах ПС.

Влияние акцепторов электронов на характер образования ион-радикалов позволило получить информацию о природе заряженных частиц. В спектрах облученных смесей атактического и изотактического полистирола с хлороформом и бензилхлоридом хорошо заметны сигналы положительных ион радикалов. Анализ спектров ЭПР проведенный с использованием компьютерного моделирования показал, что обнаруженный синглент шириной 1,1-1,2 мТл принадлежит димерным катион-радикалам. Напротив более широкие сигналы в центральной части спектра ЭПР ($g \approx g_e$) при введении добавок акцепторов электронов в образцы полистирола исчезают, что подтверждает их отнесение к отрицательно заряженным парамагнитным частицам.

Анализ ширины центральных одиночных сигналов в полистироле различной надмолекулярной структуры показывает, что соотношение стабилизирующихся отрицательно и положительно заряженных частиц в исследованных образцах различается (табл. 1). Количественный анализ показывает, что увеличение эффективности образования димерных катион радикалов в образцах приводит к уменьшению общего выхода парамагнитных частиц в более чем 2 раза. Это происходит по двум причинам: 1) превращение мономерных катион-радикалов в димерные приводит к тому, что при этом уменьшается эффективность образования радикалов бензильного типа. 2) более долгоживущие димерные катион-радикалы с большей вероятностью рекомбинируют с электронами без образования каких-либо новых парамагнитных частиц. Повышение вероятности рекомбинации приводит к уменьшению общего выхода парамагнитных частиц в системе.

В *разделе 2.4* обсуждается роль внутримолекулярных и межмолекулярных ассоциатов в радиационно-химических процессах с участием заряженных частиц. Анализ параметров спектров ЭПР облученных образцов свидетельствует о том, что в димерных катион-радикалах полистирола реализуется структура типа сэндвича (с плоскопараллельным расположением бензольных колец). В принципе, димерные ассоциаты могут образовываться с участием бензольных колец разных молекул или одной молекулы через *транс*-

гом конформер. Для выяснения возможной роли внутримолекулярных ассоциатов димерных колец проведены исследования образования и структуры и реакций катион-радикалов 1,3-дифенилпропана, изолированного во фреоновой матрице. Полученные данные продемонстрировали, что димерные катион-радикалы не образуются в этом соединении, моделирующим ПС цепь, и не появляются в ходе дальнейших превращений катион-радикалов в качестве промежуточных продуктов. Таким образом, анализ экспериментальных результатов показывает, что димерные заготовки образуются с участием ароматических колец соседних полимерных цепей или петель одной, в то время как образование внутримолекулярных димерных катион радикалов бензольных колец, отделенных друг от друга тремя атомами углерода основной цепи, не наблюдается. Исследование дифенилпропана и синдиотактического полистирола позволило также установить, что стабилизация отрицательно заряженных частиц в облученном полистироле происходит в форме мономерных анион-радикалов. Наличие второго бензольного кольца обеспечивает стабилизацию анион-радикала в облученном дифенилпропане за счет перераспределения электронной плотности.

Анализ параметров спектров ЭПР позволяет заключить, что наблюдаемые в ПС сигналы ион-радикалов содержат вклад как отрицательно заряженных, так и положительно заряженных частиц в различном соотношении (таблица 1).

Таблица 1. Сравнительные характеристики различных облученных образцов полистирола в отсутствии и в присутствии акцептора электронов.

Тип ПС	Ширина синглета, мГл	Относительный вклад димерных катион-радикалов и анион-радикалов	Суммарный выход ПЧ, 1/100 эВ
1,3-дифенилпропан	1,6	0:1	0.89
Синдиотактический полистирол	1,5	0:1	0.71
Атактический полистирол	1,42	1:4	0.58
Изотактический полистирол (закаленный), кристалличность ~ 4%	1,40	1:3	0.54
Изотактический полистирол (исходный), кристалличность ~ 44%	1,18	4:1	0.35

Анализ молекулярной упаковки бензольных колец в кристаллитах полистирола и экспериментальных данных о температурных интервалах гибели ион-радикалов свидетельствует о том, что, стабилизация ион-радикалов в облученном полистироле происходит в аморфной части или в межкристаллитных областях. Зависимость характера стабилизации ион-радикалов от надмолекулярной структуры полистирола приводит к тому, что в исследованных образцах атактического, изотактического и синдиотактического полистирола выходы положительно, отрицательно заряженных парамагнитных частиц и нейтральных радикалов могут отличаться в несколько раз.

Раздел 2.5 посвящен обсуждению механизма образования парамагнитных частиц при радиолизе полистирола.

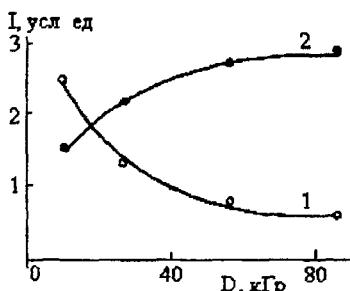


Рисунок 2. Относительные интенсивности I , приведенные к дозе, сигналов ЭПР анион-радикалов (1) и циклогексадиенильных радикалов (2) в облученном при 77 К ПС от дозы D .

Исследование структуры парамагнитных частиц стабилизирующихся в облученных образцах полистирола, и зависимостей их концентрации от дозы (рис 2 и 3), позволили предложить непротиворечивый механизм образования активных частиц.

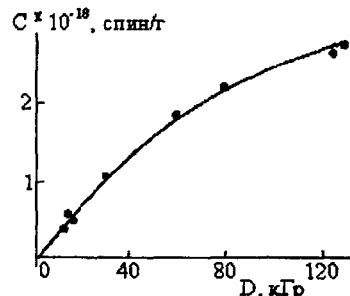
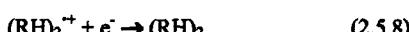
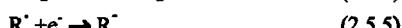
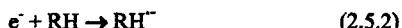


Рисунок 3. Зависимость суммарной концентрации с парамагнитных частиц в облученном при 77 К ПС от дозы D .



(R^\cdot – радикалы бензильного типа, RH_2^\cdot – циклогексадиенильные радикалы)

Вклад реакций 2.5.2; 2.5.7 и 2.5.8 определяется надмолекулярной структурой полистирола. Проведенный анализ показывает, что процессы с участием первичных ионных частиц – электронов и катион-радикалов играют основную роль в образовании нейтральных радикалов при облучении полистирола. Из условий материального баланса следует, что вклад возбужденных состояний в образование наблюдавшихся парамагнитных частиц незначителен. Основные характерные черты предложенного механизма состоят в следующем:

- 1). На начальном участке кривой накопления происходит стабилизация электронов в виде анион-радикалов. Характер реакций «дырочных» частиц зависит от их локализации. Мономерные катион-радикалы претерпевают ион-молекулярную реакцию переноса протона с образованием радикалов бензильного типа, эффективно протекающую при 77К. Димерные катион-радикалы вступают в реакцию нейтрализации и стабилизируются в матрице ПС. В результате значения выходов парамагнитных частиц в полистироле различной микроструктуры отличаются в несколько раз, что свидетельствует о том, что эффективность радиационно-химических процессов с участием ион-радикалов определяется надмолекулярной структурой полистирола (конкуренция реакций 2.5.2; 2.5.7 и 2.5.8).
- 2). С ростом дозы начинает проявляться конкуренция за электроны между структурными ловушками (в которых они стабилизируются в виде анион-радикалов) и "радиационными" ловушками (радикалы, диамагнитные катионы) (рис 2). Увеличение вклада вторичных реакций электронов с радикалами и диамагнитными катионами по мере увеличения концентрации последних объясняет нелинейную зависимость от дозы накопления парамагнитных частиц в полистироле (рис 3). Реакции электронов с диамагнитными катионами приводят к образованию радикалов циклогексадиенильного типа.

В третьей главе изложены результаты исследования радиационно-химических процессов с участием электронов, образующихся при облучении полистирола и многокомпонентных полимерных систем, а также влияния химической и надмолекулярной структуры на локализацию радиационно-химических процессов отрицательно заряженных парамагнитных частиц. Обсуждается роль

межфазных реакций электронов в облученных микрогетерогенных сополимерах ПС.

Раздел 3.1 посвящен влиянию акцепторов электронов на состав и выходы парамагнитных частиц в облученном полистироле. Показано, что при использовании хлороформа в качестве акцептора электронов значительное увеличение выходов парамагнитных частиц наблюдается уже при мольном содержании акцептора 0,05-0,1% (рис.4). Это означает, что радиус захвата электронов составляет несколько нанометров и свидетельствует об эффективной миграции электронов на сравнительно большие в молекулярном масштабе расстояния.

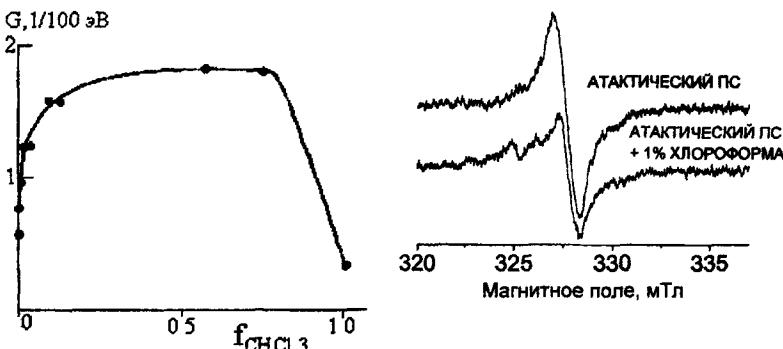


Рисунок 4. Зависимость суммарного радиационно-химического выхода парамагнитных частиц G на 100 эВ поглощенной энергии от электронной доли хлороформа f в облученных при 77 К смесях ПС с хлороформом. Относительная ошибка измерений составляет 10-15%.

Анализ спектров ЭПР (рис. 5) показывает, что при введении акцепторов электронов не только увеличиваются выходы парамагнитных частиц, но и кардинально меняется состав активных частиц - вклад нейтральных радикалов становится доминирующим по отношению к заряженным парамагнитным частицам. Обнаруженное изменение состава парамагнитных частиц - принципиально с точки зрения контроля радиационной устойчивости, поскольку оно свидетельствует о возможности эффективного управления реакциями с участием отрицательно заряженных частиц при облучении ПС.

Рисунок 5. Спектры ЭПР образцов атактического ПС и атактического ПС, содержащего 1% хлороформа. Образцы облучены при 77 до дозы 15 кГр, спектры зарегистрированы при СВЧ-мощности 10 мкВт

В разделе 3.2 обсуждаются особенности радиационно-химических процессов в микрогетерогенных интерполимерах полистирола и политрихлоробутадиена (ПТХБ). Интерполимеры - продукты межцепного химического взаимодействия макромолекул в растворе. Целью проведенного исследования было изучение роли дальнодействующих реакций электронов в сополимерах, содержащих звенья - акцепторы электронов. Хлорсодержащие блоки 1,1,2-политрихлоробутадиена могут реагировать с образующимися при облучении электронами по механизму диссоциативного захвата.

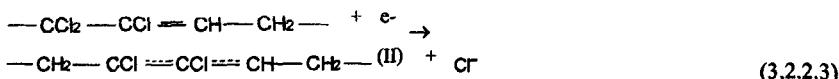
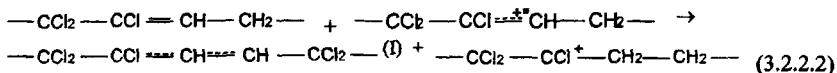
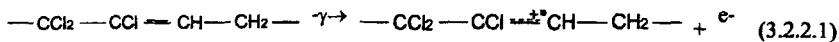
Надмолекулярная структура интерполимеров малоизучена. Интерпретация механизмов радиационно-химических процессов потребовала получения информации о структуре используемых образцов интерполимеров, степени фазового разделения компонентов (*раздел 3.2.1*). На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) интерполимеров обнаруживаются релаксационные переходы, соответствующие стеклованию индивидуальных микрофаз. В ряде случаев также регистрировались релаксационные переходы смешанных фаз. Характер кривых ДСК зависит: 1) от стадии интерполимерной реакции, на которой был отобран образец; 2) от способа приготовления образца (в работе использовались пленки образцов, полученных испарением из бензола и прессованием).

При исследовании парамагнитных частиц, образующихся при облучении интерполимеров, были обнаружены неаддитивные эффекты в образовании парамагнитных частиц, обусловленные дальнодействующими реакциями электронов. Как уже отмечалось в разд. 3.1, в облученном полистироле электроны способны мигрировать на расстояние нескольких нанометров. Это позволило сделать заключение, что характерные размеры микрофаз также должны составлять размер порядка нескольких нанометров. Рентгеноструктурные исследования показали, что микрофазы интерполимеров не образуют регулярную структуру.

Анализ радиационно-химических эффектов в интерполимерах потребовал проведения исследования структуры и выхода активных частиц в облученном ПТХБ и механизмов их образования.

Раздел 3.2.2 посвящен исследованию механизма образования парамагнитных частиц в 1,1,2-политрихлоробутадиене. Анализ спектров ЭПР показал, что основными парамагнитными продуктами низкотемпературного радиолиза

ПТХБ являются хлораллильные радикалы двух различных типов. Радикалы I типа образуются из первичных катион-радикалов, II – вследствие диссоциативного захвата электронов:



Ионный механизм образования парамагнитных частиц в ПТХБ подтверждается влиянием толуола на образование радикальных частиц в ПТХБ. Толуол является эффективным тушителем синглетных возбужденных состояний. В случае образования хлораллильных радикалов из возбужденных состояний добавки толуола к ПТХБ должны были бы приводить к отрицательному отклонению от аддитивности. Однако для смесей ПТХБ с толуолом наблюдается положительное отклонение от аддитивности. Наличие хлорсодержащих электроноакцепторных звеньев в ПТХБ приводит к значительному (в 1,5 раза) увеличению выходов радикалов по сравнению с полибутадиеном, что свидетельствует возможности эффективного контроля процессов с участием заряженных частиц уже на стадии их образования.

В разделе 3.2.3 обсуждаются особенности механизма радиационно-химических процессов в микрогетерогенных интерполимерах полистирола и полигирихлоробутадиена.

В спектрах ЭПР интерполимеров, облученных до дозы 12 кГр при 77 К, регистрируется широкий сигнал хлораллильных радикалов ПТХБ и относительно узкий синглет ($\Delta H=1.28$ мТл) ион-радикалов блоков ПС.

Проведенные исследования показали, что стабилизирующиеся в облученных при 77 К ПС и ПТХБ парамагнитные частицы образуются преимущественно из первичных ион-радикалов. Положительное отклонение от аддитивности в суммарном выходе парамагнитных частиц (рис 6) обусловлено дополнительным образованием хлораллильных радикалов ПТХБ по механизму диссоциативного захвата электронов, образующихся в полистирольных блоках, хлорсодержащими звеньями ПТХБ.

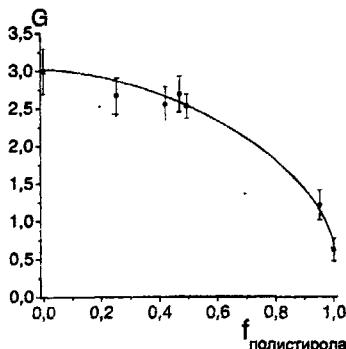


Рисунок 6. Зависимость суммарного радиационно-химического выхода G парамагнитных частиц от электронной доли f ПС в облученных при 77 К интерполимерах ПТХБ с ПС. Относительная ошибка измерений составляет 10-15%.

Эффективный захват избыточных электронов, возникающих при облучении в фазе ПС, звенями ПТХБ приводит к отрицательному отклонению от аддитивности в образовании замещенных циклогексакадиенильных радикалов в фазе ПС. В микрофазах ПС интерполимеров наблюдается уменьшение концентрации стабилизирующихся отрицательно заряженных парамагнитных частиц. Проведенный анализ радиационно-химических процессов в ПС, ПТХБ и интерполимерах позволяет предложить следующую принципиальную схему радиационно-химических процессов в микрогетерогенных интерполимерах:

Микрофаза ПС	Микрофаза ПТХБ
$RH \rightarrow e^- + RH^{+*}$ (3.2.3.1)	$RHCl_3 \rightarrow e^- + RHCl_3^{+*}$ (3.2.3.6)
$e^- + RH \rightarrow RH^{+*}$ (3.2.3.2)	
<u>Уменьшение выхода</u>	
$RH^{+*} + (RH)_2 \rightarrow RH + (RH)_2^{+*}$ (3.2.3.3)	
$RH^{+*} + RH \rightarrow R^+ + RH_2^+$ (3.2.3.4)	$RHCl_3^{+*} + RHCl_3 \rightarrow RCl_3^+ + RH_2Cl_3^+$ (3.2.3.7)
$RH_2^+ + e^- \rightarrow RH_2^+$ (3.2.3.5)	$RHCl_3 + e^- \rightarrow RHCl_2^+ + Cl^-$ (3.2.3.8)
<u>Уменьшение выхода</u>	
e^- из ПС	$RHCl_3 \rightarrow RHCl_2^+ + Cl^-$ (3.2.3.9)
	<u>Образование дополнительного количества</u>

(R^+ – радикалы бензильного типа, RH_2^+ – циклогексакадиенильные радикалы, RCl_3^+ и $RHCl_2^+$ – хлоралильные радикалы I и II типов)

В целом, исследования парамагнитных частиц показали, что дальнейшее действие реакции с участием электронов определяют локализацию радиационно-химических процессов в интерполимерах полистирола и

политрихлоробутадиена. Межфазная миграция электронов приводит к существенным неаддитивным эффектам в образовании парамагнитных частиц как ПС, так и ПТХБ блоков

В *разделе 3.3* обсуждается роль межфазных процессов с участием ион-радикалов в обученных микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок-сополимерах.

Как отмечается в *разделе 3.3.1*, радиационной химии полибутадиена (ПБ) и бутадиен-стирольных сополимеров в литературе уделялось значительное внимание, однако механизмы образования радикальных частиц остаются дискуссионными, а конкретные механизмы передачи энергии, как правило, не рассматривались.

Раздел 3.3.2. посвящен процессам образования парамагнитных частиц в ПБ, механизму передачи энергии в гомогенных низкотемпературных алкен-ароматических смесях. Исследования влияния ароматических соединений и акцепторов электронов на состав и выходы радикальных частиц при радиолизе непредельных соединений позволили выяснить роль радиационно-химических процессов с участием ион-радикалов в алкенах. Качественный и количественный анализ парамагнитных частиц, стабилизирующихся в гомогенных смесях полибутадиен – толуол и гептен – толуол при 77К, показал, что основными предшественниками аллильных радикалов при радиолизе алкенов и родственных им полимеров являются первичные катион-радикалы. При этом перераспределение энергии между компонентами происходит в результате передачи «дырки» от алкенов к молекулам ароматических соединений по контактному механизму.

Образование аллильных радикалов преимущественно по ионному механизму находит подтверждение в результатах экспериментов по радиолизу ПБ в присутствии акцепторов электронов. Галогенсодержащие соединения оказывают промотирующее влияние как на образование радикалов (рис. 7), так и на спивание ПБ. Обнаруженный эффект увеличения выходов парамагнитных частиц проявляется уже на стадии образования радикалов при 77 К.

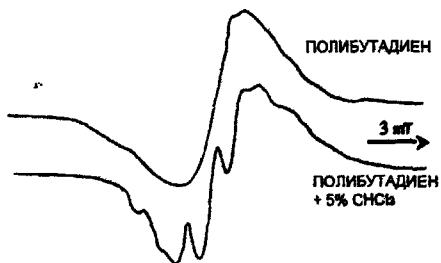


Рисунок 7 Спектры ЭПР облученных при 77 К до дозы 11 кГр образцов: полибутадиена, смеси полибутадиена с хлороформом (5% хлороформа по массе). Спектры зарегистрированы при СВЧ мощности 100 мкВт.

Раздел 3.3.3 посвящен особенностям протекания радиационно-химических процессов в микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок-сополимерах.

Краткий анализ работ, посвященных структуре блок сополимеров (*раздел 3.3.3.1*), показал, что в бутадиен-стирольных блок сополимерах реализуется регулярная микродоменная структура. Морфология микрофаз определяется составом блок-сополимеров, их размер зависит от молекулярных масс блоков. На степень сегрегации компонентов могут влиять условия формирования образцов.

В *разделе 3.3.3.1* приводятся структурные характеристики используемых в работе образцов. Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) показало, что размеры доменов образцов лежат в пределах от 8 до 12 нм, а расстояния между центрами доменов от 19 до 37 нм. Анализ данных полученных методом ДСК продемонстрировал, что, используемые в работе, образцы характеризуются выраженным микрофазным разделением.

В *разделе 3.3.3.2* обсуждается механизм образования и реакций парамагнитных частиц в облученных микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок-сополимерах. В бутадиен-стирольных блок-сополимерах наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности в выходах парамагнитных частиц, которое становится хорошо заметным для образцов с содержанием ПС 67-82% (рис 8). В блок-сополимерах реализуется микрофазовое разделение компонентов, при котором в непосредственном контакте находится относительно небольшая доля полистирольных (ПС) и полибутадиеновых (ПБ) звеньев. Поэтому наблюдаемые неаддитивные эффекты в выходах парамагнитных частиц обусловлены межфазными дальнодействующими радиационно-химическими процессами.

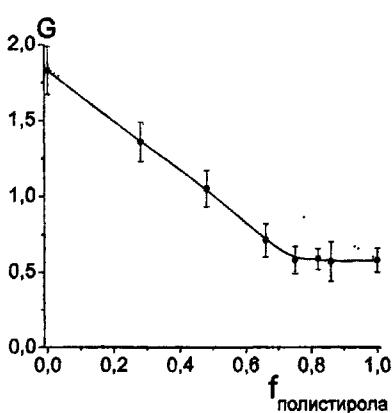


Рисунок 8. Зависимость суммарного радиационно-химического выхода парамагнитных частиц G от электронной доли полистирола f в облученных бутадиен-стирольных блок-сополимерах.

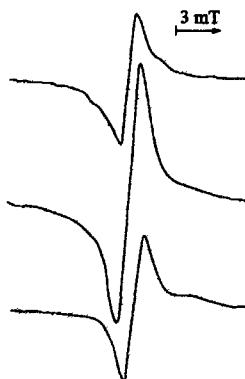


Рисунок 9 Спектры ЭПР: облученного до дозы 12 кГр при 77 К образца блок-сополимера ДСТ-50, модельного аддитивного спектра и их разностного спектра.

В разностном спектре, полученным вычитанием спектра реального образца из модельного аддитивного спектра, наблюдается относительно широкий сигнал, соответствующий аллильным радикалам, и более узкий синглет анион-радикалов ПС (рис.9). Таким образом, анализ спектров показывает, что отклонение от аддитивности обусловлено подавлением образования как аллильных радикалов в доменах ПБ, так и анион-радикалов в микрофазе ПС. Интерпретация, связанная с протеканием межфазной реакции электронов, образующихся в ПС микрофазе, с аллильными радикалами ПБ доменов, представляется наиболее логичной. Образующиеся в полистироле электроны могут мигрировать на расстояние в несколько нанометров (раздел 3.1); электроны вступают в реакции как с положительно заряженными частицами, так и с нейтральными радикалами (раздел 2.5). Выход нейтральных радикалов ПБ примерно в 6 раз выше, чем в ПС, поэтому облученные микродомены ПБ можно рассматривать как локальные области с повышенной концентрацией «химических ловушек» электронов. Выход аллильных радикалов в ПБ - 1.83 частиц/100 эВ, а выход электронов, способных мигрировать на значительные в молекулярном масштабе расстояния в ПС по нашей оценке составляет 0.4-0.6. Поэтому эффект может быть отчетливо заметен в образцах, в которых доля ПС выше, чем ПБ.

Проведенный количественный 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 гомополимерах. Однако, способность вторичных электронов, образующихся при радиолизе микрогетерогенных систем, мигрировать на расстояния, сопоставимые с размерами микрофаз, приводят, 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 анион-радикалов в ПС-микрофазе по сравнению с индивидуальным ПС. Общая схема радиационно-химических процессов в блок-сополимерах может быть представлена следующим образом:

микрофаза ПС	микрофаза ПБ
$RH \cdot \wedge \rightarrow RH^+ + e^-$ (3.3.4.1)	$RH \cdot \wedge \rightarrow RH^+ + e^-$ (3.3.4.6)
$RH^+ + RH \rightarrow R^{\cdot}_{\text{бенз}} + RH_2^+$ (3.3.4.2)	$RH^+ + RH \rightarrow R^{\cdot}_{\text{аллил}} + RH_2^+$ (3.3.4.7)
$e^- + RH \rightarrow RH^{\cdot}$ (3.3.4.3)	
$e^- + RH_2^+ \rightarrow RH_2^{\cdot}$ (3.3.4.4)	$e^- + RH_2^+ \rightarrow RH_2^{\cdot}$ (3.3.4.8) $(RH_2^{\cdot} + RH \rightarrow R^{\cdot}_{\text{аллил}} + RH_3)$
$e^- + R^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot}$ (3.3.4.5)	$e^- + R^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot}$ (3.3.4.9)
$e^- + R^{\cdot}_{\text{аллил}} \rightarrow R^{\cdot}$	(3.3.4.10) Уменьшение выхода

($R^{\cdot}_{\text{бенз}}$ – радикалы бензильного типа, RH_2^{\cdot} – циклогексадиенильные радикалы, $R^{\cdot}_{\text{аллил}}$ – аллильные радикалы)

В целом, анализ экспериментальных результатов позволяет сделать определенные заключения о роли радиационно-химических процессов в микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок сополимерах и интерполимерах ПС и ПТХБ. Основными процессами, определяющими специфическую локализацию радиационно-стимулированных процессов, в таких системах являются «дальнодействующие» межфазные реакции образующихся при облучении электронов.

Межфазные реакции электронов в микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок сополимерах являются причиной существенных отрицательных неаддитивных эффектов в выходах парамагнитных частиц как в полистирольном, так и в полибутадиеновом компоненте: наблюдается взаимный защитный эффект. Это является принципиальным отличием обнаруженного эффекта от известных процессов передачи заряда и возбуждения.

Анализ радиационно-химических процессов в интерполимерах полистирола и политрихлоробутадиена и бутадиен-стирольных блок-сополимерах показал, что реакции электронов, в зависимости от электронных свойств микрофаз, могут приводить как к положительным, так и к отрицательным отклонениям от аддитивности в образовании активных частиц.

Исследование гомогенных алken-ароматических смесей показало, что отрицательный эффект в образовании парамагнитных частиц, в основном, определяется процессами передачи «дырки» от непредельного к ароматическому компоненту, которая происходит по контактному механизму. Контактный механизм не может оказывать заметного влияния на суммарные выходы парамагнитных частиц в микрогетерогенных системах, однако такие реакции могут существенную роль в локализации радиационно-химических процессов на границе раздела фаз.

В четвертой главе диссертации обсуждаются роль передачи «дырки» в локализации радиационно-химических процессов в полимерных системах, рассматриваются механизмы и масштабы передачи «дырки» в полистироле, твердых смесях органических соединений при низких температурах.

Высокая реакционная способность первичных катион-радикалов, как правило, не позволяет получать прямую экспериментальную информацию о механизмах передачи «дырки» в конденсированных органических средах. Экспериментальное моделирование особенностей передачи «дырки» в полимерных системах было проведено с использованием низкомолекулярных модельных соединений методом фреоновых матриц (*раздел 4.1*). В таком эксперименте во фреоновую матрицу одновременно вводят два типа органических молекул – «ловушек дырок». Вероятность первичного захвата дырки различными органическими молекулами практически одинакова,

поэтому анализ состава катион-радикалов стабилизирующихся при облучении образцов, позволяет получать информацию об эффективности передачи дырки.

Количественный анализ показывает, что выходы катион-радикалов индивидуальных растворов бензола, толуола и их пар в матрице фреона 113 не отличаются в пределах ошибки эксперимента. Однако выходы катион-радикалов толуола в матрице, содержащей одновременно оба углеводорода, в несколько раз превышают аддитивную величину (рис 10). Это свидетельствует об эффективной передаче «дырки» от катион-радикалов бензола к молекулам толуола на значительные расстояния.

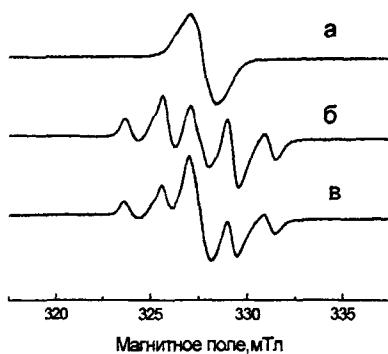


Рисунок 10. Спектры ЭПР замороженных растворов бензола (а), толуола (б), бензола и толуола (в) во фреоне 113, облученных до дозы 10 кГр при 77К. Концентрация углеводородов - 1 моль% ; мольное соотношение компонентов для (в): бензол/толуол = 6:1. Спектры зарегистрированы при СВЧ мощности 100 мкВт.

Для детального изучения факторов, влияющих на направление и масштаб передачи «дырки», в работе использовали пары соединений: бензол-толуол, этилбензол - толуол, толуол - пара-ксилол, пара-ксилол - мета-ксилол и этилбензол - изопропилбензол, толуол - 3-метилгексан, толуол - гексан. Использование вышеперечисленных систем позволило оценить влияние разности потенциалов ионизации на эффективность передачи «дырки», роль эффектов, связанных с влиянием конформаций молекул и поляризации среды.

Проведенные исследования позволили заключить, что для жестких электроноакцепторных матриц, содержащих одновременно два типа ловушек (различных углеводородов) передача «дырки» происходит на расстояния порядка 2 – 4 нм. Наиболее вероятный механизм передачи заключается в одностадийном туннелировании. При условии, что разность потенциалов превышает ~ 0,3 эВ, эффективность передачи «дырки» достаточно велика, при

уменьшении разности потенциала ионизации эффективность передачи резко падает. Отметим, что сравнение газофазных потенциалов ионизации может быть использовано лишь для грубой оценки различия относительных энергий ионизации молекул в конденсированной фазе. При этом разница в фактических энергиях ионизации в конденсированных средах в условиях замороженной молекулярной подвижности с учетом эффектов окружения может играть более существенную роль, чем формальная разница в газофазных потенциалах ионизации (табл. 2). Эти эффекты особенно отчетливо проявляются для катион-радикалов, которые способны существовать в виде нескольких конформеров с достаточно близкой энергией.

Таблица 4.1.3. Эффективность и направление переноса “дырки”.

Матрица	Компоненты смеси (в соотношении 1:1)		Направление передачи	Разность потенциалов ионизации
фреон-113	Толуол (Т)	Бензол (Б)	Б → Т	0.54
фреон-11	Толуол (Т)	Этилбензол (ЭБ)	Т → ЭБ	0.06
фреон-113	Толуол (Т)	Этилбензол (ЭБ)	ЭБ → Т	-0.06
фреон-113а	Толуол (Т)	Этилбензол (ЭБ)	ЭБ → Т	-0.06
фреон-113	мета-ксилол	пара-ксилол	Нет	0.12
фреон-113	Толуол (Т)	пара-ксилол (ПК)	Т → ПК	0.38
фреон-11	Изопропил- бензол (ИПБ)	Этилбензол (ЭБ)	ЭБ → ИПБ	0.07

Рассмотренные факторы принципиально важны для понимания механизмов миграции и локализации «дырки» в жестких молекулярных системах и приобретают особую актуальность при обсуждении «дырочных» процессов в полистироле и системах на его основе.

Определенные заключения о роли процессов с участием «дырочных» частиц в облученных многокомпонентных органических системах, позволил сделать анализ парамагнитных частиц, стабилизирующихся при температуре жидкого азота в гомогенных смесях низкомолекулярных соединений (раздел

4.2). Качественный и количественный анализ парамагнитных частиц, стабилизирующихся в низкотемпературных стеклах толуол – 3-метилгексан, свидетельствует о передаче «дырки» от катион-радикала алифатического соединения к молекуле ароматического соединения по контактному механизму. Однако исследование катион-радикалов, изолированных в матрице фреона 113 пар гептан – толуол и 3-метилгексан – толуол, показали, что передача «дырки» может эффективно происходить по «дальнодействующему» механизму (на расстояние 2 – 4 нм). Обнаруженное различие в масштабе передачи «дырки» во фреоновой и «собственной органической» матрицах свидетельствует о том, что расстояние передачи «дырки», вероятно, определяется скоростью химических превращений катион-радикалов в конкурирующих процессах. Конкуренция процессов передачи «дырки» и превращения первичных катион-радикалов в нейтральные радикалы ограничивает вклад относительно медленного дальнодействующего туннельного механизма.

В ароматических соединениях, в которых гибель катион-радикалов может происходить относительно медленно, масштаб передачи «дырки» определяется структурой матрицы. Анализ состава парамагнитных продуктов радиолиза стеклообразных растворов замещенных поливиниленфениленов в толуоле показал, что в структурно однородной матрице толуола передача «дырки» происходит по контактному механизму. В противоположность этому, в ПС, содержащем димерные «заготовки», миграция «дырочных» частиц может происходить на значительные в молекулярном масштабе расстояния и приводит к образованию димерных катион-радикалов. Уменьшение суммарных выходов парамагнитных частиц в смесях алканов и алкенов с толуолом свидетельствует о более эффективной рекомбинации образующихся при облучении электронов с катион-радикалами ароматического компонента, что может быть обусловлено их относительно большим временем жизни вследствие более низкой реакционной способности.

Пятая глава посвящена обсуждению особенностей локализации радиационно-химических процессов с участием ионных частиц в микрогетерогенных системах на основе поликомплексов. Исследование микрогетерогенных полимерных систем, содержащих неполярные компоненты и ионогенные группы, представляет принципиальный интерес с точки зрения понимания

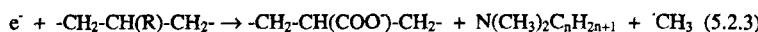
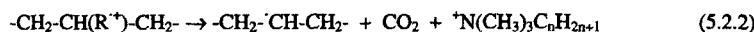
механизмов, контролирующих дальнодействующие радиационно-химические процессы с участием ион-радикалов. В качестве объектов исследования в работе были использованы содержащие солевые связи микрогетерогенные комплексы полиакрилат-анионов и алкилтриметиламмоний-катионов и блок-сополимеры стирола и этих комплексов.

В *разделе 5.1* обсуждается структура микрогетерогенных комплексов, получение характеристик используемых в работе образцов. Макромолекулы комплексов объединяют полиакрилат-анионы и алкилтриметиламмоний-катионы. Относительно протяженные алифатические заместители катионов формируют ламелярную структуру. Полученные методами РСА и ДСК характеристики позволили установить, что в блок-сополимерах стирола и комплексах полиакрилат анионов (ПАА), так же как и в полимер-коллоидных комплексах протяженные алкильные заместители формируют регулярную ламелярную структуру с периодом 2.9 - 3.5 нм. Данные ДСК показывают, что в пленках образцов блок-сополимеров стирола и комплексов ПАА – катионов цетилтриметиламмония (ЦТМА) и ПАА – катионов додецилтриметиламмония (ДДТМА), происходит фазовое разделение блока ПС и блока полимер-коллоидного комплекса на микроуровне. Однако рентгеноструктурные исследования в малых углах не обнаруживают микродоменную структуру для блоков ПС и поликомплекса. В ламелях цетильных заместителей в блок сополимерах формируется кристаллическая структура (как и в соответствующих комплексах), в додецильных – аморфная.

Механизм образования парамагнитных частиц в облученных комплексах и блок-сополимерах стирола и комплексов обсуждается в *разделах 5.2* и *5.3*. Исследование структуры парамагнитных частиц, стабилизирующихся в облученных полиакриловой кислоте (ПАК), бромидах ДДТМА и ЦТМА; комплексах ПАА и катионов ДДТМА и ЦТМА показало, что преобладающими парамагнитными продуктами радиолиза комплексов являются алкильные радикалы. Радикалы такой же структуры стабилизируются в облученной при 77К ПАК. Это свидетельствует о локализации радиационно-химических процессов на полиакриловом компоненте этих полимерных систем.

Проведенный анализ влияния акцептора электронов (хлороформ) на качественный состав парамагнитных частиц и их выходы показал, что радикалы структуры $-\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2-$ образуются из первичных катион-радикалов, а

радикалы $-\text{CH}(\text{R})-\cdot\text{CH}-\text{CH}(\text{R})-$ – вследствие реакций электронов. Это позволяет предложить следующий механизм радиолиза полимер коллоидных комплексов ПАА и катионов алкилтриметиламмония:



(где $\text{R} = \text{COO}^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)

Реакции с участием «дырок» локализуются на полиакрилат-анионах, радиационно-химические превращения с участием электронов происходят с участием положительных ионов аммония. В результате ион-радикальных реакций избирательная стабилизация радикальных центров происходит на атомах углерода основной цепи полианиона акриловой кислоты. Компоненты системы отчетливо разделены на микроуровне и, следовательно, локализация радикальных частиц вблизи ионных связей связана с миграцией заряда на большие расстояния, а наличие ионогенных групп определяет локализацию радиационно-химических процессов. Эффективное декарбоксилирование облученных полиакриловой кислоты и полимерных систем, включающих полиакрилат-анионы, происходит уже при 77К на ранних стадиях радиационно-химических превращений.

Включение полистирольного компонента (*раздел 5.3*) в состав систем с относительно небольшим содержанием ионогенных групп представляет принципиальный интерес с точки зрения изучения условий определяющих локализацию радиационно-химических процессов. Для исследования масштаба и механизмов радиационно-химических процессов были использованы блок-сополимеры стирола и комплексов полиакрилат-анионов и катионов ЦТМА и ДДТМА. Анализ спектров ЭПР облученных образцов показал, что, в блок-сополимерах (как и в поликомплексах), локализация радиационно-химических процессов происходит в основном на полиакрилат анионе. В спектрах ЭПР облученных блок-сополимеров хорошо заметен относительно узкий центральный сигнал отрицательно заряженных парамагнитных частиц (рис. 11).

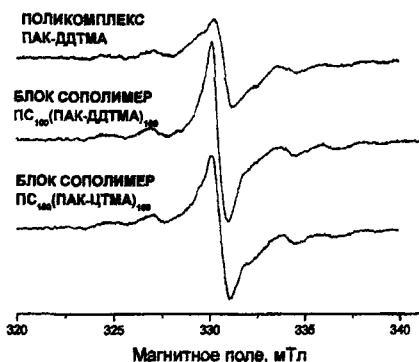


Рисунок 11. Спектры ЭПР облученных при 77 К до дозы 16 кГр образцов комплекса ПА и ДДТМА и блок-сополимеров стирола и комплексов: ПА и ЦТМА и ПА и ДДТМА. Спектры зарегистрированы при СВЧ мощности 10 мкВт.

В выходах парамагнитных частиц облученных блок-сополимеров наблюдается существенное отрицательное (около 40%) отклонение от аддитивности. Изучение влияние хлороформа (акцептора электронов) на состав и выходы парамагнитных частиц облученных комплексах и блок-сополимеров стирола и комплексов продемонстрировало, что стабилизирующиеся парамагнитные частицы образуются из первичных ион-радикалов. Поэтому обнаруженная передача энергии в исследуемых микрогетерогенных системах должна определяться дальнодействующими межфазными реакциями с участием заряженных частиц.

Наблюдающийся дефицит радикалов, образующихся из катион-радикалов, и появление сигнала парамагнитных частиц, образующихся вследствие реакций электронов в микрофазе поликомплекса, свидетельствует об эффективной миграции «дырки» в компонент ПС. Отрицательное отклонение от аддитивности суммарного радиационно-химического выхода парамагнитных частиц в блок-сополимерах по сравнению с ПС и поликомплексами в таком случае должно быть обусловлено межфазными реакциями как «дырок», так и электронов в полистирольной микрофазе. Более эффективная рекомбинация «дырок» и электронов в полистирольной фазе, в принципе, может быть обусловлена кинетическими причинами – более медленными процессами превращений первичных катион-радикалов по сравнению с микродоменами поликомплексов и относительно замедленной кинетикой рекомбинации электронов в полистироле.

В целом, проведенные ЭПР-спектроскопические исследования облученных при 77 К блок-сополимеров стирола и комплексов полиакрилат анионов показали, что локализация радиационно-химических процессов в амфифильных полимерных системах определяется дальнодействующими реакциями первичных заряженных парамагнитных частиц. Отрицательное отклонение от аддитивности в выходах парамагнитных частиц обусловлены межфазной передачей «дырки» от компонента поликомплекса к полистиролу.

Влияние акцепторов электронов на выходы радикальных продуктов свидетельствует о возможности эффективного управления радиационно-химическими процессами в исследуемых комплексах полиакрилат анионов и блок-сополимерах стирола и комплексов на разных стадиях.

Заключение посвящено обсуждению полученных в работе экспериментальных результатов с точки зрения общих закономерностей поведения заряженных частиц в облученных полимерных системах. Вследствие структурной и конформационной неоднородности, различия межмолекулярных взаимодействий даже в химически однородных полимерах выделяются специфические звенья или их агрегаты, которые, несмотря на небольшое различие в энергиях ионизации, являются ловушками как для электронов, так и для "дырок". Локализация радиационно-химических процессов с участием заряженных частиц, радиационная чувствительность эффективно контролируются не только химическим составом, но и молекулярной упаковкой, которая в полимерах задается надмолекулярной структурой.

В исследованных полимерах и сополимерах выходы парамагнитных частиц, образующихся из первичных заряженных частиц, отличаются в несколько раз; в многокомпонентных системах реакции заряженных частиц являются причиной значительных неаддитивных эффектов. Возможным объяснением этих результатов может быть различие в вероятности рекомбинации электронов и катион-радикалов в отдельных компонентах полимерных систем и органических веществах, обусловленное разными скоростями превращения катион-радикалов в конкурирующих реакциях. В настоящее время недостаток прямой экспериментальной информации о кинетике процессов в конденсированных средах в значительной степени ограничивает понимание процессов с участием заряженных частиц.

Экспериментальные результаты, полученные в работе, свидетельствуют о возможности эффективного управления характером и масштабами радиационно-химических процессов на ранних («предрадикальных») стадиях. Межфазные процессы имеют важное потенциальное значение с точки зрения возможностей селективного радиационного модифицирования микрогетероенных полимерных систем. Дальнодействующие миграции заряженных частиц открывают перспективы для регулирования радиационных и пострадиационных процессов в полимерах. Изменение надмолекулярной структуры, введение небольшого количества добавок низкомолекулярных соединений в полимеры или специфических звеньев в макромолекулы может принципиально влиять на характер изменения свойств облучаемого материала. Обнаруженные эффекты имеют принципиальное значение для понимания возможностей и управления радиационно-химическими процессами с целью придания полимерным материалам заданных свойств, контроля пострадиационного поведения полимеров.

ВЫВОДЫ

1. На основании систематических исследований структуры и выходов парамагнитных частиц при радиолизе полистирола различной микроструктуры, полибутадиена, политрихлоробутадиена, комплексов полиакрилат анионов и катионов алкилтриметиламмония предложены механизмы радиационно-химических превращений и оценены характерные масштабы первичных процессов. Показано, что процессы с участием ионных частиц играют ведущую роль в образовании радикалов как для полимеров, содержащих полярные и ионогенные группы, так и для изученных неполярных углеводородных полимеров.
2. Установлено, что в бутадиен-стирольных блок-сополимерах, интерполимерах полистирола и политрихлоробутадиена, блок-сополимерах стирола и комплексах полиакрилат-анионов и исследованных низкотемпературных смесях полимеров с низкомолекулярными соединениями механизмы перераспределения энергии, определяющие локализацию радиационно-химических процессов, обусловлены в основном миграцией электронов и передачей «дырки».

3. Доказано наличие дальнодействующего (2 – 4 нм) переноса положительного заряда между катион-радикалами и молекулами алкилбензолов в жесткой инертной матрице с высоким потенциалом ионизации. При разностях энергии ионизации $< 0,5$ эВ молекул эффективность и направление переноса могут зависеть от конформации катион-радикала и межмолекулярных взаимодействий. Расстояние переноса «дырки» при облучении твердых полимеров определяется химической и надмолекулярной структурой.

4. Показано, что в полистироле реализуются два пути превращения первичных «дырочных» частиц: ион-молекулярные реакции с образованием замещенных бензильных радикалов и стабилизация «дырок» на ловушках димерного типа с образованием устойчивых димерных катион-радикалов.

5. Установлено, что в облученном при 77 К полистироле стабилизируются заряженные частицы двух типов: анион-радикалы и димерные катион-радикалы. Радиационная стойкость полистирола зависит от надмолекулярной структуры образцов и в значительной мере определяется вероятностью образования относительно устойчивых димерных катион-радикалов.

6. Обнаружено, что в облученных двухкомпонентных микрогетерогенных полимерных системах в зависимости от электронных свойств звеньев макромолекул межфазные реакции электронов могут приводить как к подавлению образования парамагнитных частиц (отрицательное отклонение от аддитивности), стабилизирующихся в микрофазах, так и к сенсибилизации образования радикалов (положительное отклонение от аддитивности).

7. Показано, что в облученных микрогетерогенных полимерных системах, содержащие неполярные алифатические заместители и ионогенные группы, локализация радикальных частиц происходит вблизи ионных связей и обусловлена миграцией положительных и отрицательных зарядов на расстояния до нескольких нанометров.

8. Продемонстрирована возможность существенного повышения выхода радикалов в исследованных полимерных системах в присутствии малых количеств акцепторов электронов в условиях замороженной молекулярной подвижности и показано, что промотирующее влияние галогенсодержащих соединений проявляется уже на стадии образования радикалов

9. Экспериментальные результаты, полученные в работе, свидетельствуют о возможности управления радиационно-химическими процессами с участием

ионных частиц на ранних («предрадикальных») стадиях путем варьирования как химической, так и надмолекулярной структуры образцов

Цитируемая литература

1. Фельдман В.И., Сухов Ф. Ф., Словоохотова Н.А.. Селективность радиационно-химических процессов в низкомолекулярных и полимерных углеводородах. // Высокомолек. соед. А. 1994. Б., Т.36, №3. С. 519—543.
2. Милинчук В.К., Клиншпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.. Макрорадикалы. М., Химия, 1980
3. Symons M.C.R. Radical cations in condensed phases. // Chem. Soc. Rev., 1984, V.13, P.393

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Фельдман В.И., Зезин А..А., Сухов Ф. Ф., Тихомиров В.С Образование и реакции парамагнитных частиц в облученных полистироле, бутадиен-стирольных блок-сополимерах и модельных системах. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т.32, №7. С. 1405-1410.
2. Зезин А..А., Фельдман В.И. , Сухов Ф.Ф.. Особенности поведения парамагнитных частиц в облученных микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок-сополимерах. // Вторая Всесоюзная конференции по теоретической и прикладной радиационной химии. Тез. докладов Обнинск, 1990, Москва, НИИТЭХИМ, 1990, С.28-29
3. Зезин А..А., Фельдман В.И., Чвалун С.Н., Тихомиров В.С., Сухов Ф. Ф.. Образование и реакции парамагнитных частиц в облученных гомогенных и микрогетерогенных алken-ароматических системах при 77 К. // Пятая всесоюзная конференция по химии низких температур. Тез. докладов, Москва, МГУ, 1991, С.28-29
4. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. О механизме передачи энергии и образования радикалов в низкотемпературных алken-ароматических стеклах. // Хим. физика. 1992. Т. 11. N 1. С. 99-102
5. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. Механизм образования нейтральных радикалов и роль ионных процессов при радиолизе полистирола. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. N 6. С. 925-929

6. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф.. Механизмы радиационно-химических процессов в микрогетерогенных бутадиен-стирольных сополимерах и возможности селективного модифицирования отдельных блоков. // Сборник докладов Международной конференции по каучуку и резине. М.1994, Т.2, С.410-415.

7. A.A. Zezin, , Feldman V.I. Interphase electron reactions in irradiated microheterogeneous PS based copolymers. // Abstr. of VII Int. Symp. on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science, Madrid, Spain, 11-15 Sept. 1995.

8. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. Межфазная миграция электронов при облучении микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок-сополимеров. // Высокомолек. соед. А 1995. Т.37.Н 1. С.88-93

9. Зезин А.А., Фельдман В.И., Воинцева И.И.. Радиационно-химические процессы в интерполимерах политрихлорбутадиена с полистиролом. // Высокомолек. соед. А 1996. Т.38. Н 2. С. 231-235

10. Zezin A.A., Feldman V.I.. Formation and reactions of ion-radicals in irradiated microheterogeneous PS based copolymers: The role of interphase processes. // Abstr. of 14 Int. Conf. On Radical Ions, Jul. 1-5, Uppsala, Sweden

11. Зезин. А.А., Фельдман В.И., Тихомиров В.С., Бессонова Н.П., Воинцева И.И. Особенности молекулярной динамики политрихлорбутадиена и микрогетерогенных интерполимеров политрихлорбутадиена и полистирола. Высокомолек. соед. 1997. А. Т.39,№9. С. 1456-1461

12. A.A. Zezin. The role of reactions of radical ions in irradiated polystyrene, polybutadiene, polytrichlorobutadiene and copolymers of different architecture. // Abstr. of 3rd. Int. Symp. on Ionizing Radiation and Polymers; Sep. 1998, Dresden, Germany.

13. Feldman V.I., Sukhov F.F., Zezin A.A., Orlov A.Yu.. Selectivity of radiation-induced processes in hydrocarbons, related polymers and organized polymer systems. // IAEA-TECDOC-1062. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1999.

14. Зезин. А.А., Фельдман В.И.. Образование катион-радикалов и миграция «дырки» при облучении замороженных растворов ароматических углеводородов. // Доклады РАН, 2000, Т. 370, №4, С. 481-485

15. Zezin A.A., Feldman V.I. Formation and reactions of paramagnetic species in irradiated microheterogeneous copolymer system with different electronic characteristics of components. // Abstr. of 1st International Conference on Polymer

MoDIFICATION, DeGRADATION and StABILIZATION, MoDeSt 2000,
September 3-7, 2000, Palermo, Italy (University of Palermo, Italy)

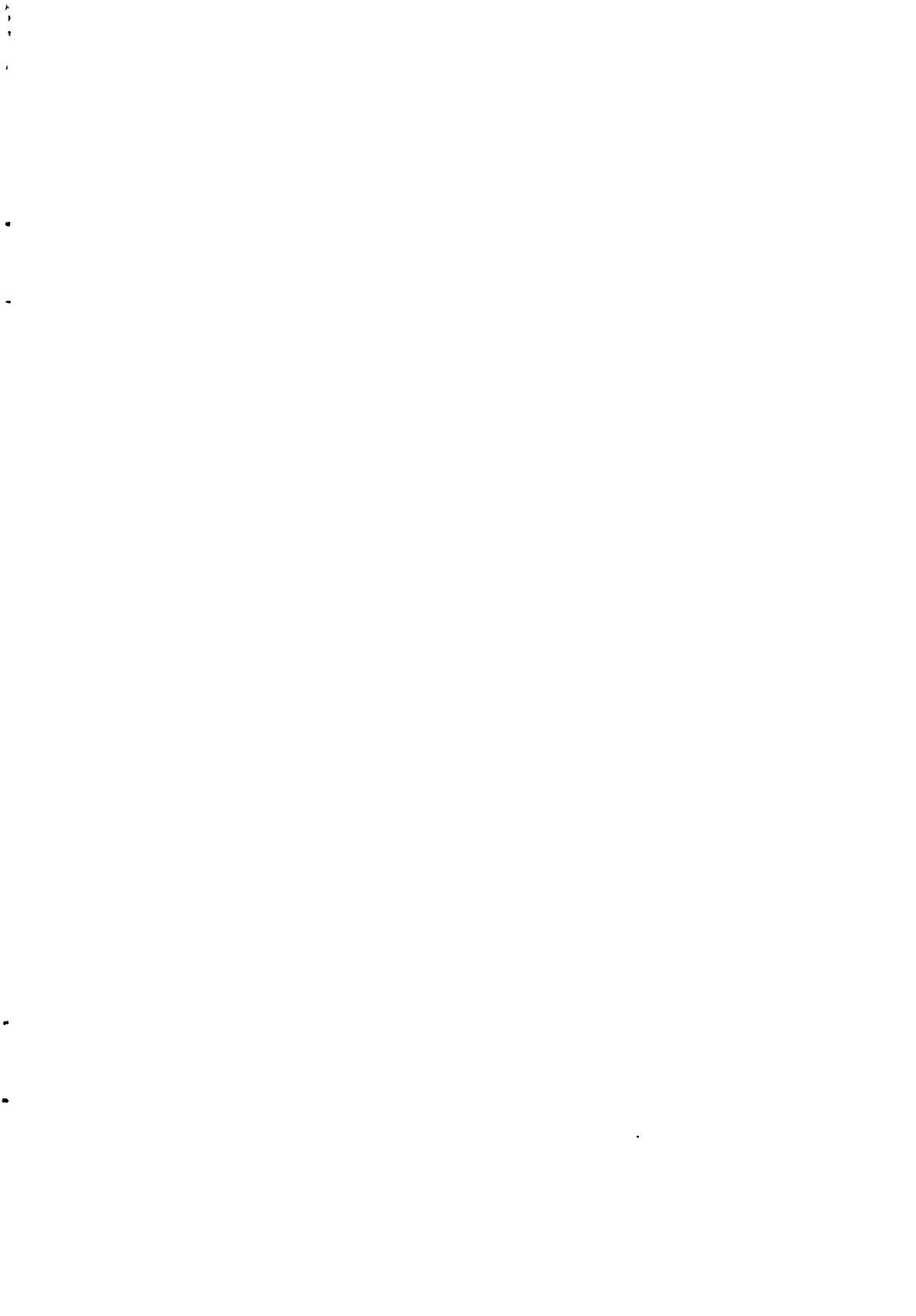
16. Егоров А.В., Зезин. А.А., Фельдман В.И.. Передача «дырки» при облучении замороженных растворов алкилбензолов во фреоновых матрицах. // Химия высоких энергий , 2001, Т. 35, №6. С. 438—442
17. Egorov A.V., Zezin A.A., Feldman V.I. "Fine tuning" effects in the processes of positive charge transfer between aromatic traps in low-temperature freon matrices. // Abstr. of EuroConference Matrix 2001, Sklarska Poreba (Poland), 7-13 July 2001
18. Zezin, V.I.Feldman: Formation and reactions of paramagnetic species in irradiated microheterogeneous copolymer systems of polyacrylic acid polycomplexes. // Abstr. of European Polymer Federation Congress, 15-20 July 2001.
19. Zezin A.A., Feldman V.I.. Formation and reactions of paramagnetic species in irradiated microheterogeneous copolymer systems with different electronic characteristics of components. // Radiat. Phys. Chem. 2002. V. 63. No. 1. pp. 75—80
20. Zezin A. A., Feldman V. I., Tikhomirov V. S., Mukhametov R. R., Egorov A. V.. ESR study of localization of radiation induced events in irradiated microheterogeneous copolymer system of polyacrylic acid polycomplexes. // Abstr. of 2nd Int. Conf. on POLYMER MODIFICATION, DEGRADATION AND STABILISATION, 30 June - 4 July 2002, Budapest, Hungary.
21. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. Влияние акцепторов электронов на образование парамагнитных частиц при радиолизе полистирола. // Химия высоких энергий. 1995. Т.29. №3. С.172.
22. Zezin A.A., Feldman V.I., Sukhov F.F., ESR Spectroscopic Studies of Paramagnetic Species in γ -irradiated Polystyrene and Styrene-Butadiene Blockcopolymers at 77 K. // Abstr. of 10th European Symposiumon Polymer Spectroscopy. St.-Petersburg. Sept.29-Okt. 02 2002 Abstr. P. C13
23. Zezin A.A., Feldman V.I., Warman J., Wildeman J., Hadzioannou G.. EPR study of positive holes on phenylene vinylene chains: from dimer to polymer. // Chemical Physics Letters 2004 V.389, P.108-112
24. Зезин. А.А., Фельдман В.И., Егоров А.В., Шмакова Н.А.. Особенности образования радикалов в облученных комплексах полиакрилат-анионов и алкилтриметиламмоний-катионов. // Доклады РАН, 2003, Т. 390, №6, С. 773-776
25. Zezin A. A., Feldman V. I., Shmakova N.A., Egorov A. V. Effect of supromolecular structure on the formation of radical ions in irradiated polystyrene. //

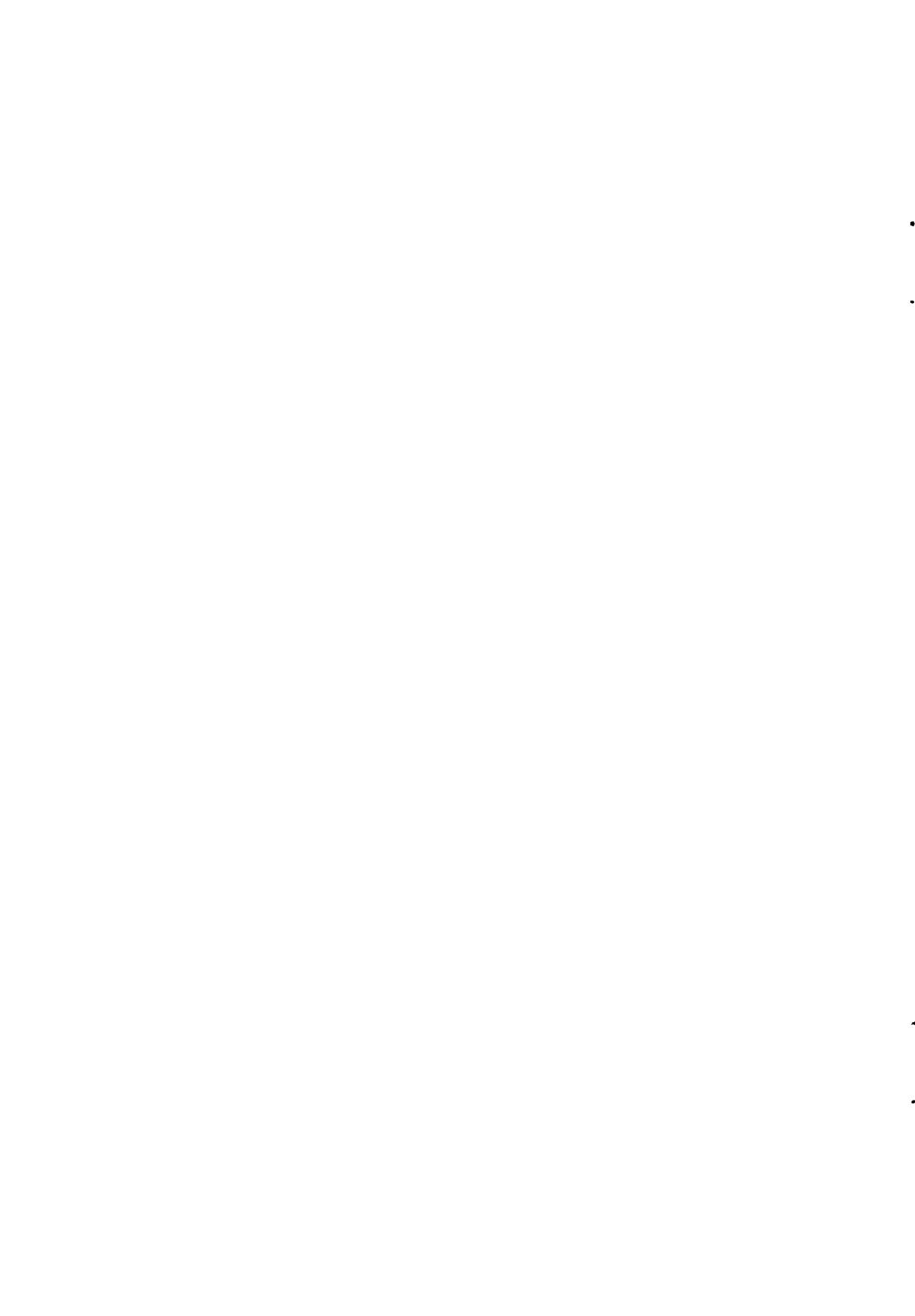
РОС. НАЦИОНАЛ. Б
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
ОЗ 300 лнг

Abstr. of 6th Int. Symp. on Ionizing Radiation and Polymers, September 25-30, 2004,
Houffalize – Belgium. P176

26 Egorov A.V., Zezin A.A., Feldman V.I. An EPR study of positive hole transfer
and trapping in irradiated frozen solutions containing aromatic traps. // Radiat. Phys.
Chem. 2003. V. 67. No. 1. pp. 231—235

27 Зезин. А.А., Фельдман В.И., Егоров А.В., Шмакова Н.А.. Влияние степени
кристалличности на образование ион-радикалов в облученном изотактическом
полистироле. // Доклады РАН, 2004, Т. 394, №5, С. 631-635





Принято к исполнению 06/09/2005
Исполнено 07/09/2005

Заказ № 1016
Тираж: 100 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

169811

РНБ Русский фонд

2006-4
19630