

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) IX

№ 11

1967

УДК 678.01:53

ОБ ИНИЦИИРОВАННОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, С. Л. Голодная,
Л. П. Литвак, Н. Н. Павлов*

В работах последних лет был выяснен механизм возникновения хемилюминесценции в реакциях жидкофазного окисления органических веществ и предложены новые количественные хемилюминесцентные методы определения концентраций свободных радикалов, кинетических констант, изменения кинетики термического и каталитического распада перекисных соединений, измерения активности ингибиторов и др. [1].

Представлялось интересным перенести эти методы, разработанные для жидкофазных систем, на твердые органические полимеры и применить для изучения процессов их окисления и действия стабилизаторов. Подобная задача уже ставилась в работах [2—4], в которых была обнаружена и исследована хемилюминесценция, сопровождающая нагревание (до температур выше 100—200°) различных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиуретан, полиметилметакрилат, полистирол, найлон, поливинилхлорид, полиформальдегид, полиакрилонитрил, поликарбонат и др.) в присутствии кислорода. Хотя в этих работах была четко выявлена связь между хемилюминесценцией и процессом окисления полимеров, количественных хемилюминесцентных методов развить пока не удалось. Это, по-видимому, связано с тем, что авторы работ [2—4] сразу начали изучать слишком сложную систему — реакцию с вырожденными разветвлениями с изменяющейся во времени скоростью образования свободных радикалов.

Цель этой работы — рассмотрение кинетики хемилюминесценции в значительно более простой системе: в реакции низкотемпературного инициированного окисления полимера, идущей с постоянной скоростью без разветвлений на перекисях. В качестве объектов исследования выбраны реакции инициированного окисления поликарбоната и полистирола.

В первых опытах определяли низкотемпературную границу термохемилюминесценции поликарбоната (поли-2,2-пропан-бис-4-фенилкарбонат). С этой целью пленку поликарбоната толщиной 20—30 мк и диаметром 5 см нагревали со скоростью 5 град./мин в трубчатой печи, расположенной в камере высокочувствительной фотометрической установки [1]. Приемником света служил фотоумножитель ФЭУ-38, имеющий область спектральной чувствительности 350—750 мк. Как видно из рис. 1, свечение (при отношении сигнала к шуму 5 : 1) удается наблюдать лишь при температурах, превышающих 110°. Предварительное облучение пленок* приводит к сильному увеличению интенсивности хемилюминесценции и сдвигу области свечения в сторону низких температур. Этот эффект, по-видимому, можно использовать для оценки степени фотодеструкции полимера.

Основываясь на результатах исследований хемилюминесценции в жидкофазных реакциях [1] и на данных цитированных выше работ по хемилюминесценции полимеров, можно полагать, что термохемилюминесценция полимеров вызывается реакцией рекомбинации (или диспропорционирования) свободных радикалов. С этой точки зрения влияние предварительного облучения на интенсивность свечения можно объяснить образованием малоустойчивых продуктов фотодеструкции и фотоокисления, распадающихся с образованием свободных радикалов при нагреве пленок в печи хемилюминесцентной установки. Эти представления о механизме действия предвари-

* Пленки облучали лампами ПРК-2 (18—20 ккал/см²·час) при 70°.

тельного облучения на интенсивность хемилюминесценции подтверждены в настоящей работе исследованием низкотемпературной хемилюминесценции поликарбоната и полистирола, инициированной распадом дициклогексилпероксида карбоната (ПК) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Образцы полимера, содержащие инициатор, готовили растворением павесок полимера и инициатора в метиленхлориде. После полива и испарения растворителя получали прозрачные пленки толщиной 20–30 мк, которые для измерения интенсивности хемилюминесценции помещали в термостатируемый сосуд (0,2–0,3 г пленки), расположенный перед окном фотоумножителя.

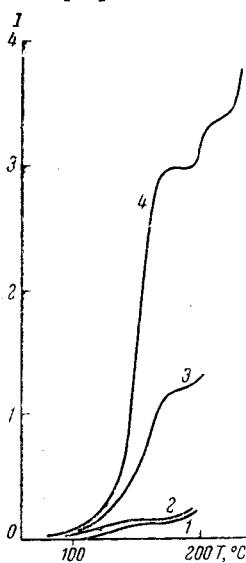


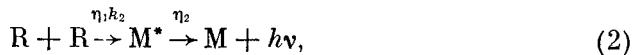
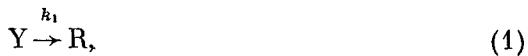
Рис. 1. Термолюминесценция исходной поликарбонатной пленки (1) и предварительно облученной в течение 0,5 (2), 5 (3) и 45 (4) часов

При использовании в качестве инициатора 1 вес. % ПК хемилюминесценцию наблюдали при температурах, превышающих 30–40°. Добавление в пленку хорошо люминесцирующего вещества — 1 вес. % 9,10-дибромантрацена (ДБА) вызвало увеличение интенсивности свечения больше, чем на порядок. В пленках с добавками ДБА хемилюминесценцию наблюдали уже при комнатной температуре.

В присутствии ДБА в зависимости от температуры получали два типа кинетических кривых хемилюминесценции. В области 20–60° интенсивность свечения в течение 15–20 мин. оставалась практически постоянной, но менялась с температурой по закону Аррениуса. В области 70–98° интенсивность свечения экспоненциально убывала во времени. В отсутствие ДБА получали кинетические кривые тех же типов с той лишь разницей, что в области более низких температур (50–60°) в течение первых 15–20 мин. наблюдали постепенное падение интенсивности свечения до некоторого постоянного уровня.

На рис. 2 представлена аррениусова зависимость интенсивности свечения от температуры. Эта зависимость хорошо выполняется при изменении интенсивности свечения на три порядка. Из кривых экспоненциального спада свечения при 70–98° была получена зависимость показателей экспонент (k_1) от температуры. Эта зависимость в точке 70° совмещена с зависимостью интенсивности свечения от температуры. Как видно из рис. 2, обе зависимости укладываются на одну прямую. С тем же температурным коэффициентом изменяется интенсивность хемилюминесценции полистирола, вызываемой распадом ПК.

Наблюдаемые закономерности хемилюминесценции объясняет кинетическая схема, аналогичная схеме, описывающей кинетику хемилюминесценции в жидкофазных реакциях окисления [1]



где Y — инициатор; R — свободный радикал; M^* и M — возбужденная и невозбужденная молекулы; η_1 и η_2 — вероятности образования возбужденной молекулы и ее оптической дезактивации.

Из этой схемы в условиях стационарности имеем:

$$I = \eta_1 \eta_2 k_2 [R]^2 = \eta_1 \eta_2 k_1 [Y] = \eta_1 \eta_2 k_1 [Y]_0 e^{-k_1 t}$$
 (3)

Из полученного выражения видно, что показатель экспоненты равен константе скорости распада инициатора, а температурная зависимость I

в области низких температур ($k_1 t \approx 0$) определяется энергией активации константы скорости k_1 . Этим объясняется тот факт, что температурные зависимости I и k_1 совпадают (рис. 2).

Из хемилюминесцентных измерений значение константы скорости распада ПК в поликарбонате:

$$k_1 = 3,3 \cdot 10^{14} e^{-29600/RT} \text{ сек}^{-1} \quad (4)$$

Та же константа для распада ПК в растворе (этилбензол) равна:

$$k_1 = 2,7 \cdot 10^{15} e^{-29600/RT} \text{ сек}^{-1}. \quad (5)$$

Из этих выражений видно, что при одинаковых температурах распад ПК в полимере идет с приблизительно в 10 раз меньшей скоростью.

Измерение этой константы скорости в тех же условиях по газовыделению подтвердило полученный результат. Уменьшение константы скорости распада инициатора в твердой фазе по сравнению с жидкой может быть связано с увеличением вязкости среды, что согласуется с данными ряда авторов [6].

При использовании в качестве инициатора ДАК общая интенсивность свечения значительно ниже, чем с ПК. Температуру образца, содержащего 1 вес. % ДАК, нужно довести до 90° для того, чтобы получить ту же интенсивность свечения, какую дает образец с 1 вес. % ПК при 57° . Другая особенность состоит в том, что хемилюминесценция, инициируемая добавками до 0,1 вес. % ДБА. Это означает, что эмиттерами люминесценции в реакциях, инициируемых ПК и ДАК, являются разные частицы.

Влияние кислорода на интенсивность хемилюминесценции

(Активатор 0,1 вес. % ДБА)

Полимер	Инициатор	$\frac{I_{O_2}}{I_{Ar}}$
Поликарбонат	ДАК (4%, 80°)	3
Тоже	Тоже	3
"	ПК (1% 60°)	0,83
"	Тоже	0,22
Полистирол	Тоже	0,85

Сравнение интенсивности свечения на кислороде и аргоне показывает, что в этих условиях перекисные радикалы образуются не могут. При больших концентрациях кислорода не только стимулирует хемилюминесценцию, но может и тушить возбужденные молекулы [1].

Действие кислорода на хемилюминесценцию поликарбоната и полистирола, инициируемую ДАК, качественно не отличается от его действия на хемилюминесценцию жидкофазных систем: впуск кислорода вызывает усиление, а откачка — ослабление свечения. Однако интенсивность свечения в отсутствие кислорода все же остается значительной (таблица). В случае ПК наблюдается обратная зависимость — в отсутствие кислорода интенсивность свечения выше, чем в его присутствии. Однако и здесь различие в интенсивностях свечения сравнительно невелико.

Из полученных данных следует, что выходы хемилюминесценции существенно зависят от свойств среды. Следующий простой опыт наглядно

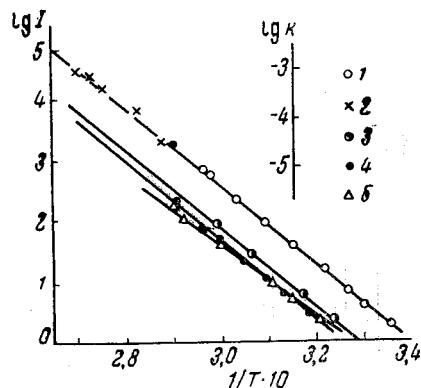


Рис. 2. Зависимость интенсивности хемилюминесценции от температуры:

поликарбонат с 1% ПК и 0,1% ДБА (1) и то же рассчитано по показателям экспонент (2), 3 — полистирол с 1% ПК и 0,1% ДБА; 4 — поликарбонат с 0,1% ПК и 0,1% ДБА; 5 — поликарбонат с 1% ПК без ДБА

демонстрирует эту зависимость. Через раствор полистирола и ПК в бензоле при 60° барботировали поочередно воздух и аргон, содержащий менее 0,01% кислорода. При этом бензол постепенно улетучивался и концентрация полистирола возрастала. Пока среда была жидкой I_0 в воздухе была больше, чем I_{Ar} в аргоне (рис. 3). Когда концентрация полистирола достигла приблизительно 10%, I в воздухе и аргоне практически сравнялись. По мере дальнейшего удаления растворителя происходило относительное увеличение интенсивности хемилюминесценции в атмосфере аргона.

Для объяснения зависимости I от концентрации кислорода в системах ПК можно предположить, что электронновозбужденные частицы образуются в результате диспропорционирования радикалов RO (R — циклогексил) и, что среда существенным образом влияет на выход хемилюминесценции ($\eta_1 \cdot \eta_2$). Предположение о том, что термохемилюминесценция полимеров связана с реакциями радикалов RO высказывалось Коком и Холом [7], которые показали, что интенсивность хемилюминесценции, возникающей при распаде перекиси дикумила, резко возрастает при переходе от жидкой фазы к твердой.

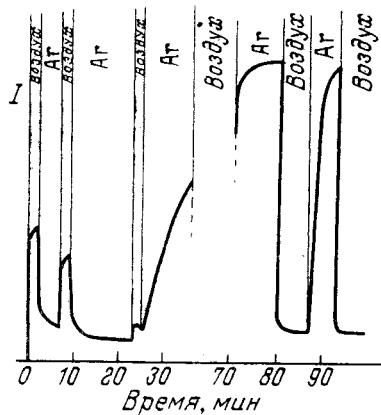


Рис. 3. Изменение интенсивности (I) хемилюминесценции при продувании воздуха или Ar, содержащего 0,01% O₂, через раствор полистирола и ПК в бензоле и постепенном испарении бензола

Начальный состав 2 вес.% полистирола и 0,3 вес.% ПК

ратуры. Следовательно, в отношении механизма возникновения хемилюминесценции есть полная аналогия между жидкофазными и твердофазными радикальными реакциями превращения органических веществ. Вместе с тем в работе обнаружены существенные различия между жидкофазными и твердофазными системами. Если по имеющимся пока данным в радикальных жидкофазных реакциях окисления органических веществ хемилюминесценция всегда усиливается кислородом и связана в основном с реакциями перекисных радикалов, то в реакциях, протекающих в твердой фазе, существенный, а иногда определяющий вклад, могут вносить реакции радикалов других типов.

Выводы

Окисление полистирола и поликарбоната, инициированное дициклогексилпероксидикарбонатом (ПК) и динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), сопровождается хемилюминесценцией (ХЛ). Интенсивность ХЛ пропорциональная скорость распада инициатора на радикалы. ХЛ в присутствии ПК тушится кислородом и усиливается добавками дигромантранца (ДБА). ДБА не влияет на ХЛ в присутствии ДАК. ХЛ, по-видимому, возбуждается в актах клеточной рекомбинации радикалов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилуминесцентные методы исследования медленных химических процессов, изд-во «Наука», 1966.
 2. G. E. Ashby, J. Polymer Sci., 50, 99, 1961.
 3. R. E. Barker, J. H. Daune, P. M. Rentzepis, J. Polymer Sci., A3, 2033, 1965.
 4. M. P. Schard, C. A. Russell, J. Appl. Polymer Sci., 8, 985, 1964.
 5. З. И. Кулички, Л. М. Терман, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 253.
 6. П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 116, 158, 1966.
 7. R. J. De Cock, P. A. H. M. Hol, Recuelle trav. chim., 85, 102, 1966.
-

LOW TEMPERATURE LUMINESCENCE OF POLYMERS

*O. N. Karpukhin, V. Ya. Shlyapintokh, S. L. Golodnaya,
L. P. Litvak, N. N. Pavlov*

Summary

Chemiluminescence (CL) is observed at heating of preirradiated with UV-light (18—20 kcal/cm²h) films of poly-2,2-propyl-bis-4-phenylcarbonate (1) and also alms of 1 and polystyrene (2) containing initiators such as *bis*-azoisobutyronitrile (3), cyclohexylperoxyipercarbonate (4). Intensity of CL (I) is increased and observed at lower temperature (70° C) and longer time of preirradiation. At initiation with (4) $I \sim 3.3 \cdot 10^{14} e^{-29800/RT}$ mol/l.sec. because I is proportional to decomposition constant of (4) I is increased at addition of 9,10-dibromoanthracene (5) as activator (3) and (5) do not increase I. Evacuation from oxygen charply changes I in case of (3), decreases by 3 times in case of (4) and increases by 4,5 times in case of (4). Introduction of (5) weakens O₂ action. Gradual increase of (2) in benzene solution brings change of I ration in air and in argon (0,01% O₂). CL is initiated at radicals recombination or disproportion quantum yields depending on medium viscosity and comparable in presence and in absence of O₂.