

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 7

УДК 678.01:54

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ УФ-СВЕТОМ

Н. К. Фрунзе, А. А. Берлин

Настоящая работа имеет своей целью рассмотреть частный вопрос сенсибилизированной свивки полимеров, возникший в связи с разработкой фоточувствительных полимер-олигомерных композиций.

Согласно существующим представлениям, в композициях подобного типа основную роль играют олигоефиракрилаты.

Последние, обладая двойными связями на концах цепи, при инициировании УФ-светом зашиваются в сетку, к которой либо прививается, либо нейтрально распределяется в ней полимер [1, 2], подобно «змейке в клетке», и нерастворимостью олигомерной сетки определяются основные свойства полученной композиции.

В действительности огромная разница в экспозиции (от нескольких минут до суток) при одном и том же составе композиции, исключая полимеры, привела к мысли об активном участии последних в фотопроцессе, а применение различных сенсибилизаторов в композиции указало на их избирательное действие на полимеры.

Таким образом, в задачу настоящей работы входило исследование влияния УФ-облучения на сенсибилизаторы, полимеры и их смеси, а также в каждом из указанных случаев, по возможности — установление природы возникающих радикалов и нахождение более правильного в методическом отношении подхода к подбору сенсибилизаторов для облучения полимер-олигомерных композиций.

Одновременно более глубокое изучение поведения отдельных компонент композиции при облучении УФ-светом необходимо для дальнейшего исследования в этом направлении.

Экспериментальная часть

В работе испытывали три полимера: поливинилпирролидон (ПВП), поликсиэтилен (ПЭО) и поливинилбутираль (ПВБ), предварительно переосажденные и высушенные в вакуум-экскаторе над CaCl_2 .

Бензоин брали марки ч.д.а., динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из спирта, перекись бензоила переосаждали из спирта водой.

В качестве основной методики по изучению процесса сенсибилизации был выбран метод ЭПР.

Образцы полимеров с сенсибилизаторами, взятыми в количестве 2% от веса полимера, приготавливали отливом пленки с применением общего растворителя, который затем отгоняли в вакууме.

Готовые пленки, а также образцы полимеров и сенсибилизаторов в количестве 0,05 г помещали в кварцевые ампулы с переходниками и подвергали вакуумированию при остаточном давлении 10^{-3} мм, затем облучали лампой ДРШ-1000 в кварцевом дьюаре при -196° на расстоянии 25 см от лампы.

Спектры ЭПР измеряли на проходном радиоспектрометре прямого усиления с двойной магнитной модуляцией и несущей частотой 9700 Гц (ИХФ-2).

При измерениях регистрировали первую производную кривой поглощения.

Результаты и их обсуждение

Сравнительную оценку концентрации генерированных при облучении УФ-светом радикалов в полимерах производили по пороговой продолжительности возбуждения, т. е. по минимальному, но достаточному времени облучения полимеров, для обнаружения и исследования образовавшихся

радикалов методом ЭПР. В таблицу внесены данные измерений, полученные лишь при равных значениях сигнала эталона.

Как видно из таблицы, процесс генерирования радикалов в сильной степени зависит от примененного сенсибилизатора, который в одном случае ускоряет, а в другом замедляет этот процесс.

С целью получения информации о механизме взаимодействия выбранных для эксперимента сенсибилизаторов с полимерами был проведен анализ спектров ЭПР радикалов, возникающих при облучении сенсибилизаторов и полимеров как в отдельности, так и вместе.

Зависимость пороговой продолжительности облучения от характера примененного сенсибилизатора

Полимер	Пороговая продолжительность облучения, мин.			
	без сенсибилизатора	с 2% бензоина	с 2% перекиси бензоила	с 2% ДАК
ПВП	30	6	10—20	15—25
ПЭО	60—100	45	1—10	1—11
ПВЕ	40	90	5—10	15—20

Спектр ЭПР образца перекиси бензоила, облученного в вакууме при -196° (рис. 1, а) является несимметричным, многокомпонентным с Ст расщеплением, что, по-видимому, обусловлено возникновением нескольких радикалов различной природы. При нагревании сигнал сильно деформируется, приближаясь к форме одиночной линии.

Спектр ЭПР ДАК, расшифрованный в работе [3], получен в нашем случае идентичным образом облучением в вакууме при -196° (рис. 1, б) и также состоит из 7 триплетов, причем два крайних из них слабо разрешены. При нагревании радикалы постепенно гибнут и при 20° полностью рекомбинируют.

Спектр ЭПР бензоина (рис. 1, в), облученного при -196° в вакууме, представляет собой синглет шириной 12—13 э, обусловленный, по-видимому, наложением спектров различных радикалов.

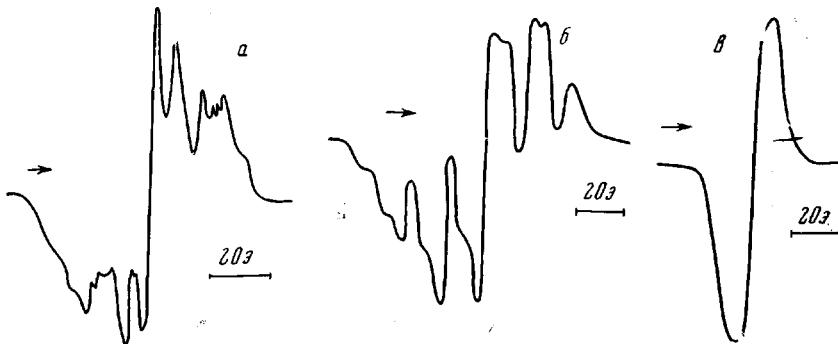


Рис. 1. Спектр ЭПР, полученный облучением УФ-светом в вакууме при -196° : а — перекиси бензоила; б — ДАК; в — бензоина

При размораживании до -25° в синглете просматривается Ст расщепление. При 20° радикалы бензоина гибнут в течение суток.

Спектр ЭПР поливинилпирролидона (ПВП), облученного при -196° в вакууме (рис. 2), является несимметричным и многокомпонентным с Ст расщеплением. В процессе нагревания спектр изменяется и превращается в пятicomпонентный с расщеплением в 12—13 э. Затем уменьшаются и, наконец, исчезают крайние компоненты, находящиеся друг от друга на расстоянии 50 э. Они обусловлены радикалами, которые гибнут при перестройке в диапазоне температур от -78 до 0° .

То же самое происходит со следующими компонентами в диапазоне температур, соответствующих точке стеклования, и сигнал приобретает более симметричную форму. При 20° остается один более стабильный синглет с расщеплением в 21 э. Одиночная линия, образующаяся при облучении полимера, по-видимому, с самого начала, вносит асимметрию в сигнал радикалов возбужденного ПВП.

Спектр ЭПР ПВП с 2% перекиси бензоила, облученного при -196° в вакууме, дает четкий пятикомпонентный сигнал с соотношением компонент $1:1:6:1:1$ (рис. 3). При прогревании до -78° соотношение компонент меняется и соответствует $1:1:4:1:1$.

Дальнейшее прогревание до 20° приводит к уменьшению, а затем к исчезновению крайних компонентов, которые обусловлены радикалами, гибнущими при перестройке в этом диапазоне температур. Оставшийся спектр обладает одиночной линией с расщеплением в 21 э и полностью идентифицируется с синглетом, образавшимся при изменении радикалов ПВП после облучения и аналогичного прогревания до тех же температур.

Спектр ЭПР ПВП с 2% ДАК дает многокомпонентный сигнал с Ст расщеплением (рис. 4). При нагревании образуются спектры, идентичные с полученными при нагревании радикалов облученного ПВП, а также ПВП + 2% перекиси бензоила. Однако при 20° радикалы ПВП + 2% ДАК менее стойкие и полностью гибнут.

Возможно это объясняется избытком ДАК в композиции с полимером и, когда подвижность участков молекулярной цепи достаточно

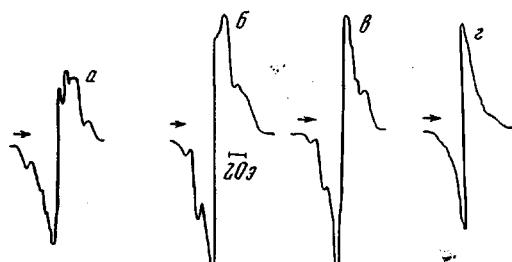


Рис. 2. Спектры ЭПР ПВП, облученного УФ-светом в вакууме при -196° (а), нагретого после облучения до -78° (б), хранившегося при -78° в течение 3 суток (в), нагретого до комнатной температуры (г)

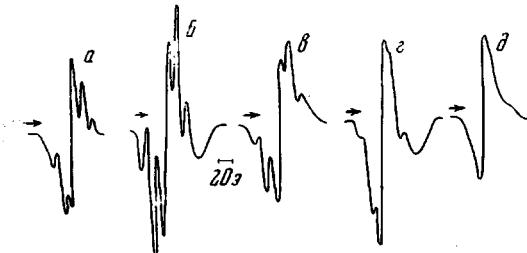


Рис. 3. Спектры ЭПР ПВП с 2% перекиси бензоила, облученного УФ-светом в вакууме при -196° (а), нагретого после облучения до -78° (б), нагретого до -30° (в), после хранения при -30° в течение 3 час. (д), нагретого до комнатной температуры (г)

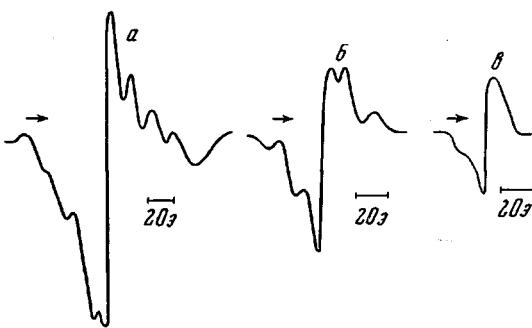


Рис. 4. Спектры ЭПР ПВП с 2% ДАК, облученного УФ-светом в вакууме при -196° (а), нагретого после облучения до -78° (б), нагретого до комнатной температуры (г)

велика, застрявшие радикалы ДАК рекомбинируют, в результате чего происходит обрыв цепи.

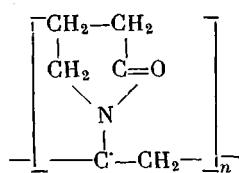
Спектр ЭПР ПВП с 2% бензоина, облученного при -196° в вакууме, дает пятикомпонентный сигнал с соотношением компонент $1:1:9:1:1$ (рис. 5), который по расщеплению между компонентами точно совпадает с сигналом, полученным при нагревании ПВП, облученного с перекисью

бензоила. Несколько иное соотношение компонент может быть объяснено наложением большего или меньшего синглетного сигнала ПВП.

При нагревании радикала ПВП с 2% бензоина образуется сигнал, точно идентифицируемый со спектрами, полученными при нагревании радикалов облученных ПВП, ПВП с перекисью бензоила и ПВП с ДАК (рис. 3–5). При 20 наблюдается медленная гибель радикалов облученной композиции ПВП с 2% бензоина.

Интересно отметить, что при нагревании радикалов ПВП с сенсибилизаторами и без них на воздухе во всех случаях получаются анизотропные перекисные радикалы, что свидетельствует о локализации свободной валентности на углероде (рис. 6).

Таким образом, идентифицированный пятикомпонентный спектр, возникший при нагревании во всех описанных опытах (ПВП + 2% фотоинициатора), по всем данным может быть отнесен к радикалу следующего строения:



Однако для большей достоверности была проведена дополнительная проверка, чтобы выяснить, не может ли возникнуть свободная валент-

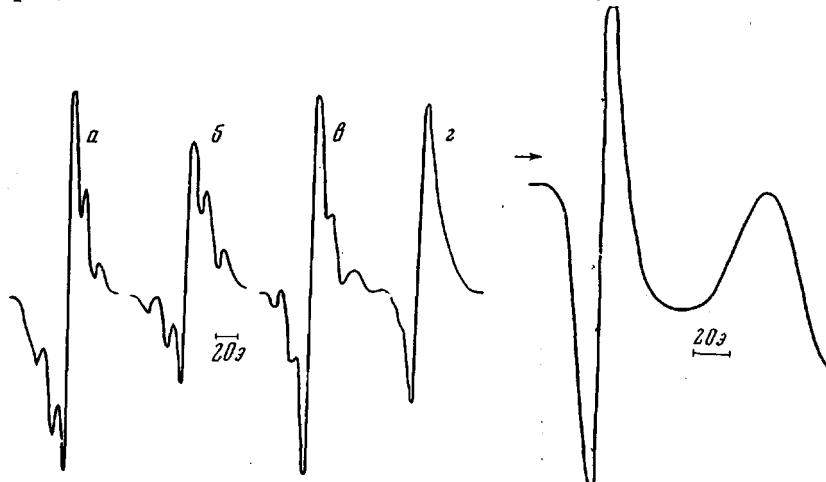


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Спектры ЭПР ПВП с 2% бензоина, облученного УФ-светом в вакууме при -196° (a), нагретого после облучения до -78° (b), нагретого до -30° (c), нагретого до комнатной температуры (d)

Рис. 6. Анизотропный спектр ЭПР ПВП с сенсибилизаторами и без них, облученного УФ-светом в вакууме при -196° с последующим нагреванием на воздухе

ность у атома азота. С этой целью на вибромельнице [4, 5] при -196° был произведен в течение 5 час. помол 4 г ПВП, предварительно вакуумированного до 10^{-3} м.м.

На рис. 7 представлен пятикомпонентный спектр ЭПР, соответствующий радикалам, образовавшимся в результате помола ПВП, который легко идентифицируется со спектром ПВП, облученного УФ-светом при -196° и нагретого до -78° .

При нагревании часть радикалов гибнет и остается спектр очень стойкий к колебаниям температур в вакууме (от -196 до 100°), быстро исчезающий при охлаждении и нагревании на воздухе. Это является ве-

ским доказательством того, что свободная валентность локализована не на атоме азота, так как последняя чрезвычайно стабильна в отношении кислорода.

Пятикомпонентный спектр, полученный при механо-химическом воздействии на ПВП, также может быть отнесен к радикалу указанного выше типа, несмотря на то, что обычно при дроблении происходит разрыв цепи и образование радикалов на ее концах.

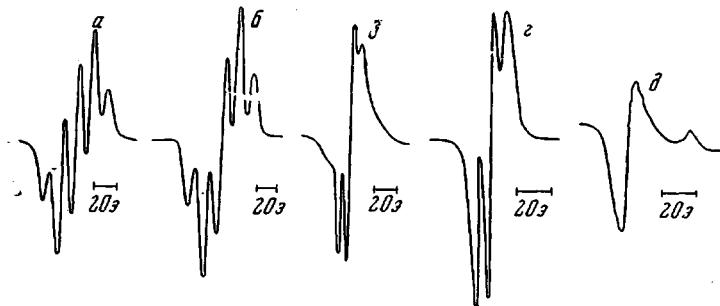


Рис. 7. Спектры ЭПР ПВП после обработки его на вибромельнице при -196° (а), при нагревании до -78° (б), нагревании до -30° (в), при хранении при -30° в течение 3 час. (г), анизотропный спектр ЭПР, при измерении нагретых образцов ПВП на воздухе (д)

Однако в случае ПВП можно допустить, что первичные радикалы при низкой температуре производят отрыв подвижного водорода в α -положении [6], и мы видим лишь вторичные радикалы указанного выше вида.

Таким образом, пятикомпонентные спектры, как полученные при облучении ПВП с сенсибилизаторами и без них, так и образовавшиеся при механо-химическом воздействии на ПВП, являются идентичными и с уверенностью могут быть отнесены к выше описанному радикалу. В подтверждение этого вывода можно привести работы [7–10], в которых методом дейтериирования амидов с последующим их облучением и анализом образующихся спектров ЭПР однозначно доказано, что радикалы возникают, в первую очередь, при отрыве водорода от соседнего атома углерода к атому азота.

В тех же работах отмечается активирующее влияние азота на эту реакцию.

Дальнейшее воздействие УФ-света на ПВП, по-видимому, производит отрыв водорода в β -положении, причем образуется двойная связь, сопряженная с p -электроном азота и карбонильной группой.

Водород метиленовой группы, соседней с образовавшейся двойной связью, обладает повышенной реакционноспособностью.

Поэтому при длительном воздействии УФ-света на ПВП сопряжение распространяется по цепочке полимера, цвет его постепенно от белого переходит в слабожелтый и затем в коричневый, синглетный сигнал стремится к сужению и становится более стабильным к температурным воздействиям (рис. 8).

На основании рассмотрения спектров ЭПР облученного сенсибилизированного и несенсибилизированного ПВП можно сделать следующие выводы.

1. Сенсибилизаторы, дающие при облучении радикалы, при воздействии УФ-света на композицию их с ПВП вызывают появление радикалов, относящихся лишь к полимеру. Следовательно, в данном случае происходит передача свободной валентности при низких температурах. Сенсибилизаторы, получая квант света согласно выбранной нами методике, производят отрыв водорода от полимера при -196° , и мы видим в ЭПР лишь радикалы матрицы.

2. Во всех случаях вслед за первичным актом поглощения энергии и возникновением радикалов в результате отрыва водорода от полимера следует цепь вторичных реакций, заканчивающихся образованием радикалов, стабильных в определенном диапазоне температур.

3. Можно предположить, что наличие радикалов при облучении сенсибилизаторов и ПВП, а также идентичность поведения прогретых радикалов во всех рассмотренных случаях (как сенсибилизированного, так и

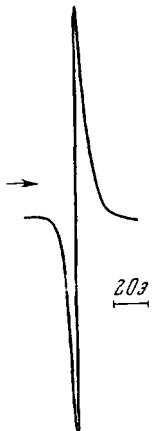


Рис. 8

Рис. 8. Спектр ЭПР ПВП при длительном облучении УФ-светом

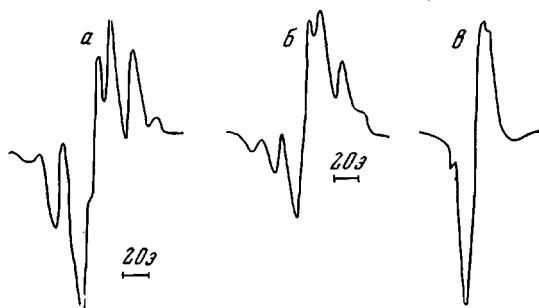
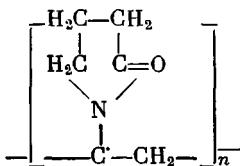


Рис. 9

Рис. 9. Спектр ЭПР ПВБ, облученного УФ-светом в вакууме при -196° (а), нагревенного до -78° (б), нагревенного до комнатной температуры (в)

несенсибилизированного полимера) обусловливает, с нашей точки зрения, радикальный механизм не только вторичных, но и первичных реакций.

4. Анализ пятикомпонентного спектра, образующегося при прогреве сенсибилизированного и несенсибилизированного полимера, дает возможность отнести его к радикалу следующего строения:



Спектр ЭПР ПВБ, облученного при -196° в вакууме, представляет из себя несимметричный, многокомпонентный с Ст расщеплением сигнал (рис. 9). Этот спектр можно представить состоящим из нескольких радикалов, одним из которых является синглет, остающийся после нагревания полученных радикалов.

Другими радикалами, налагающимися друг на друга, по-видимому, могут являться метильный радикал и радикал ацетатного остатка с полимером.

Одновременно, как видно из пятикомпонентного спектра (рис. 10), образующегося при прогревании облученного ПВБ, происходит отрыв а-водорода от ПВБ и возникновение радикала, аналогичного исследованному выше радикалу ПВП.

При дальнейшем нагревании в спектре пропадают крайние компоненты и остается одиночная линия с расщеплением в 21 э, которая исчезает при повышении температуры до 20° .

Идентификация спектров ЭПР радикалов, образующихся при облучении и последующем нагревании ПВБ (рис. 9), ПВБ с перекисью бензоила (рис. 10, а, б), ПВБ с ДАК (рис. 10, в) и ПВБ с бензоином (рис. 10, г).

может служить косвенным подтверждением, что и серия первичных актов во всех упомянутых случаях носила радикальный характер.

Спектр ЭПР ПЭО, облученного при -196° в вакууме, как сенсибилизированного (рис. 11, а, б, д, е, ж), так и несенсибилизированного (рис. 11, в, г), не изменяющего своей формы при нагревании радикалов до 20° , представляет из себя синглэт. Радикалы ПЭО во всех случаях гибнут при 20° .

По-видимому, синглэт, состоящий из одиночной линии с расщеплением 8–10 э может быть объяснен образованием радикала вида $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^+$.

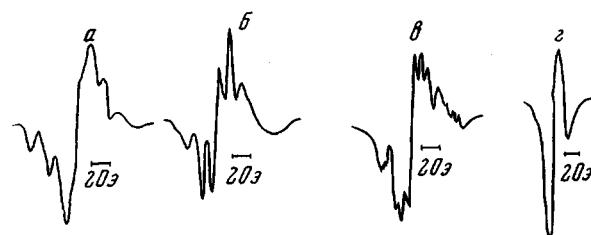


Рис. 10. Спектр ЭПР ПВБ, облученного УФ-светом в вакууме при -196° :

а – с 2% перекиси бензоила, б – то же, прогретых до -78° , в – с 2% ДАК, г – с 2% бензоина

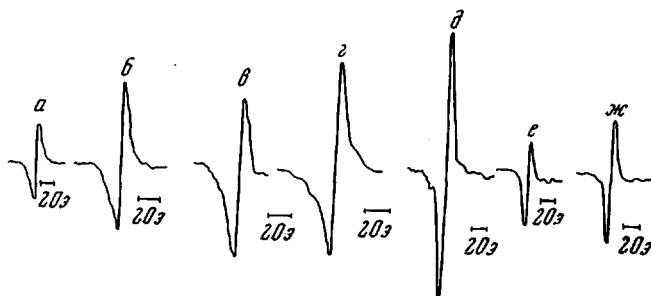
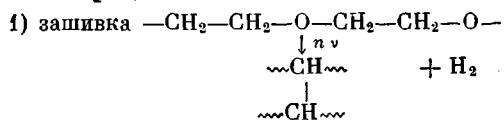


Рис. 11. Спектр ЭПР ПЭО, облученного УФ-светом в вакууме при -196° (а), нагретого до комнатной температуры (б), с 2% перекиси бензоила ненагретого (в) и нагретого (г), с 2% ДАК, с 2% бензоина, ненагретого (е) и нагретого (ж)

Однако это предположение требует постановки дополнительных экспериментов, также как и в отношении ПВБ.

Согласно существующим представлениям при облучении ПЭО могут происходить несколько процессов:



- 2) дегидрирование $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\dots + \text{H}_2$
- 3) разрыв цепи $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}- + \text{H}_2 + \text{H}$

Какой из этих процессов превалирует в рассматриваемом случае, сказать трудно. С нашей точки зрения преобладают реакции разрыва цепи с локализацией основной валентности на атоме кислорода и последующей запивкой. Одновременно представляется вполне вероятным, что происходит образование двойных связей, в конечном итоге приводящих к цепи сопряжения, так как при облучении фотоматериал на основе ПЭО становится темно-коричневым, прочным и ненабухающим в воде.

На основе исследованных полимеров составлялись полимер-олигомерные композиции, используемые для образования рельефов при фотооблучении и приведенные ниже выводы были применены к практической работе.

Выводы

1. Показано, что полимеры при облучении УФ-светом образуют радикалы, ведущие процессы спивок; при длительном облучении образуют двойные связи со стремлением в пределе к сопряжению.

2. Показано, что вводимые в полимеры сенсибилизаторы при облучении являются источниками радикалов и, возбуждаясь, передают энергию макромолекулам полимеров, тем ускоряют процесс генерирования радикалов матрицы.

3. Показано избирательное действие сенсибилизаторов в отношении полимеров.

4. Радикальная природа вторичных процессов позволяет предполагать однотипность первичных процессов.

5. Анализ пятикомпонентного спектра, образующегося при прогреве сенсибилизированного и несенсибилизированного поливинилпирролидона, дает возможность отнести его к радикалу с локализацией свободной валентности у α -атома углерода по отношению к атому азота.

6. Проведенная работа позволила расположить полимеры в следующий нисходящий ряд по их собственной фотоактивности: поливинилпирролидон, поливинилбутираль и полиоксизетилен.

Возможной причиной повышенной активности поливинилпирролидона является наличие в нем реакционного атома водорода α -метиновой группы, связанной с атомом азота и карбонильной группой.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Gramer, Einschluss-verbindungen, Berlin, 1954.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Химия», 1967.
3. Я. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Докл. АН СССР, 139, 1409, 1961.
4. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, изд-во «Наука», 1967.
5. П. Ю. Бутягин, Диссертация, 1966.
6. А. М. Дубинская, Диссертация, 1967.
7. M. T. Rogers, S. J. Bolte, P. S. Rao, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1875, 1965.
8. А. Н. Бродский, Докл. АН СССР, 156, 1147, 1964.
9. J. Miyagaida, J. Kurita, W. Gordy, J. Chem. Phys., 33, 1599, 1960.
10. E. J. Burell, J. Amer. Chem. Soc., 83, 574, 1961.

SENSITIZED RISING OF RADICALS IN POLYMERS AT UV-IRRADIATION

N. K. Frunze, A. A. Berlin

Summary

UV-irradiation of polymers brings about rising of radicals and double bonds with tendency to conjugation at prolonged irradiation. Sensitizers accelerate generation of radicals from matrix which are the only radicals observed. Their action on polymers is selective. On selfphotoactivity the polymers could be set onto series such as polyvinylpyrrolidone > polyvinylbutyral > polyoxyethylene. Five-component spectrum arising at heating of sensitized and unsensitized polyvinylpyrrolidone is assigned to the radical with free valency at α -carbon atom neighboring to nitrogen. The reason of high activity of this polymer is in presence of the reactive hydrogen in α -methylene group bound to nitrogen atom and carbonyl group.