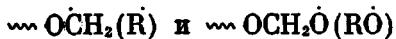


УДК 678.64:547.024

**О ХАРАКТЕРЕ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА,
ИХ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ И РЕАКЦИЯХ**

Ю. В. Гак, А. Ф. Луковников

В работе [1], посвященной исследованию радикалообразования при фотолизе некоторых простых полиэфиров и полиоксиметиленов, мы установили, что УФ-облучение полиформальдегида, независимо от характера концевых групп этого полимера, при 77° К в вакууме приводит к образованию по крайней мере двух радикалов строения



Образование таких радикалов сопровождается разрывом макромолекулы, что было подтверждено исследованием изменения молекулярного веса полимера при фотолизе.

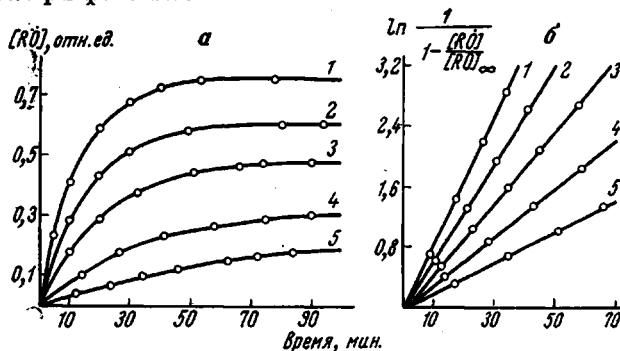


Рис. 1. Кинетические кривые образования RO-радикала при УФ-облучении ПФА-ОН в вакууме при 77° К в обычной (а) и полулогарифмической (б) системах координат. Интенсивность падающего света (пропускание, %): 1 — 100, 2 — 80, 3 — 63, 4 — 40, 5 — 25

Не ставя перед собой задачи по выяснению элементарных фотохимических актов, приводящих в конечном счете к деструкции макромолекулы, в настоящей работе мы подробно исследовали характер радикалов, образующихся при фотолизе полиоксиметиленов, их кинетические характеристики и некоторые реакции, в которые эти радикалы вступают в ходе фотолиза и в темновых процессах.

В качестве основного объекта исследования был взят гомополимер формальдегида ПФА-ОН, полученный полимеризацией триоксана на эфирате трехфтористого бора и имевший молекулярный вес около 30 000. Макромолекулы полимера имели гидроксильные концевые группы. В отдельных опытах для сравнения использовали образцы ацетилированного полиформальдегида, а также сополимер триоксана с диоксоланом. Исследование радикалов и их превращений проводили методом ЭПР.

Для обнаружения кинетических закономерностей, имеющих место непосредственно при УФ-облучении ПФА-ОН, нами была снята кинетика радикалообразования в зависимости от интенсивности падающего света I_0 при 77°К (рис. 1, а). Каждая из кривых рис. 1 удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением

$$[RO] = [RO]_{\infty} (1 - e^{-kI}), \quad I$$

что подтверждается графически (рис. 1, б).

Из данных по зависимости от I_0 было найдено, что $[RO]_{\infty} = aI_0$, а $k = \beta I_0$. Соответствующие данные для получения этих соотношений приведены на рис. 2. Это дает возможность из уравнения I найти выражение для начальной скорости w_0 образования радикалов RO

$$w_0 = k[RO]_{\infty} = a\beta I_0^2 = a'I_0^2 \quad ||$$

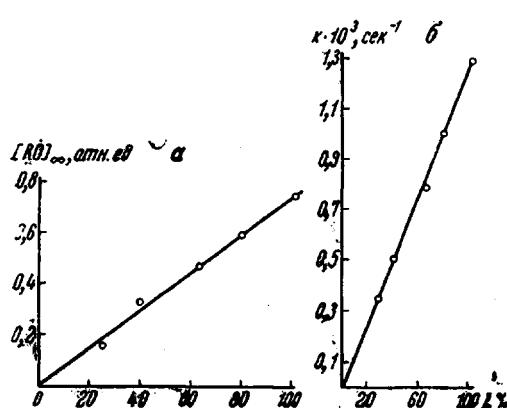
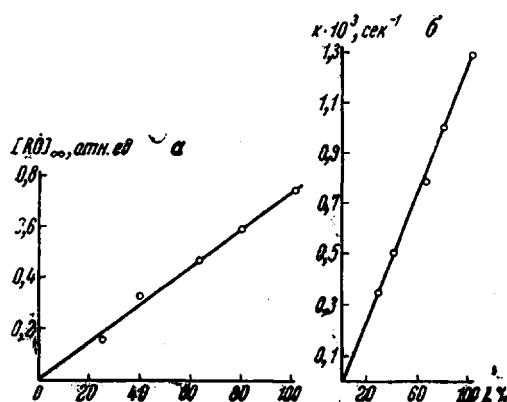


Рис. 2. Зависимость предельной концентрации $[RO]_{\infty}$ выхода RO-радикалов (а) и константы скорости образования RO-радикалов (б) от интенсивности падающего света. Облучение в вакууме при 77°К

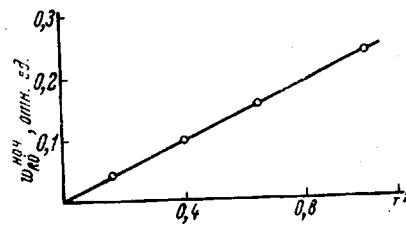


Рис. 3. Зависимость начальной скорости образования RO-радикала (w_0^{aq}) при облучении ПФА-ОН в вакууме при 77°К от квадрата интенсивности падающего света

которое свидетельствует о двухквантовом или двухстадийном механизме образования RO-радикала. Зависимость w_0 от квадрата интенсивности падающего света подтверждена экспериментальными данными (рис. 3).

К сожалению, из-за недостаточной разрешенности суммарного ЭПР-спектра облученных образцов ПФА-ОН соответствующих измерений для радикала R провести не удалось.

При выдерживании облученного ПФА-ОН в темноте уже при 77°К наблюдается некоторое возрастание концентрации RO-радикалов при одновременном понижении концентрации R-радикалов (рис. 4). Этот эффект резко возрастает при повышении температуры и в интервале 143—150°К прирост в единицу времени начальной скорости образования RO-радикала в темновом процессе имеет максимальное значение. В области температур 77—160°К возрастание концентрации RO-радикала в темновом процессе описывается уравнением

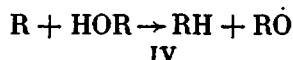
$$[RO] = [RO]_0 + [RO]_{\infty} (1 - e^{-k't}), \quad III$$

где $[RO]_0$ — концентрация RO-радикалов, соответствующая моменту отключения УФ-источника при 77°К. При температурах выше 165°К кривая изменения концентрации RO-радикалов в темновом процессе проходит через максимум.

Характерно, что накопление радикалов при этом происходит по законам реакций первого порядка, а гибель при температурах выше 165°К — по закону реакций второго порядка.

В отличие от ПФА-ОН, для ацетилированного полиформальдегида повышения концентрации RO^{\cdot} -радикалов в темновом процессе после УФ-облучения практически не наблюдается, и лишь незначительный прирост проявляется в случае сополимера триоксана с диоксоланом.

Эти факты позволяют предположить, что радикалы RO^{\cdot} могут образовываться в результате реакции радикалов R^{\cdot} с гидроксильными концевыми группами ПФА-ОН



Для проверки этого предположения мы исследовали наличие такого эффекта на ряде гликолей и полимеров с гидроксильными концевыми

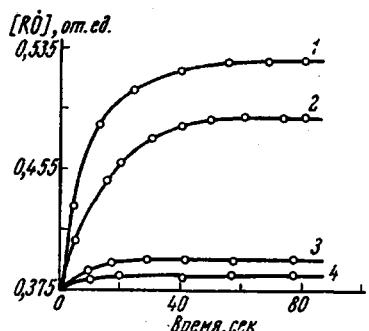


Рис. 4. Кривые возрастания в темновом процессе концентрации RO^{\cdot} -радикалов для ПФА-ОН при температуре, $^{\circ}\text{К}$: 1 — 160, 2 — 148, 3 — 144, 4 — 77

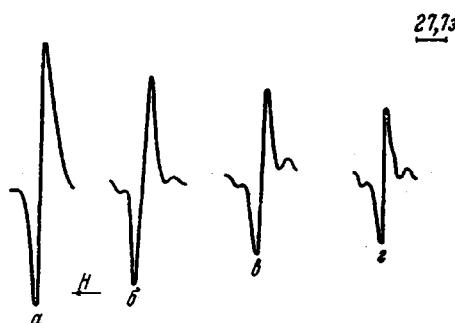
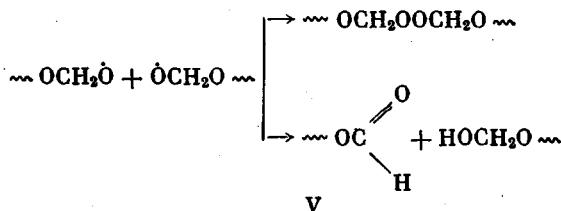


Рис. 5. Уменьшение под действием УФ-облучения концентрации RO^{\cdot} -радикалов и появление в ЭПР-спектре пиков, соответствующих R^{\cdot} -радикалам. Время облучения, сек.: а — 1, б — 3, в — 6, г — 10

группами. Выяснилось, что в темновом процессе после УФ-облучения в вакууме концентрация RO^{\cdot} -радикалов возрастает в полизтиленоксиде, полипропиленоксиде, политетрагидрофуране, полидиоксолане, когда концевыми являются гидроксильные группы. Особенно сильный эффект зарегистрирован в случае триэтиленгликоля, для которого концентрация гидроксильных групп значительно выше, чем для ПФА-ОН.

Представление о наличии реакции (IV) позволяет не только понять причины возрастания концентрации RO^{\cdot} -радикалов и понижение концентрации R^{\cdot} -радикалов, но также представить физическую картину гибели RO^{\cdot} -радикалов по закону реакций 2-го порядка. В самом деле, трудно представить, чтобы два макрорадикала «встретились» путем диффузии в масле полимера. Радикалы R^{\cdot} и RO^{\cdot} образуются в акте разрыва макромолекулы и при низких температурах находятся вблизи друг друга. Если протекает реакция IV, то радикал R^{\cdot} обменивается на радикал RO^{\cdot} , и тогда между двумя близко расположеными RO^{\cdot} -радикалами может протекать реакция рекомбинации или диспропорционирования



В дальнейших опытах мы оценили направление реакции квадратичной гибели RO^{\cdot} -радикалов. При рекомбинации должна образовываться пе-

рекись. Связь O — O фотохимически нестойка [2], поэтому при УФ-облучении можно ожидать образование радикалов RO. Мы прогревали образцы ПФА-ОН с высокой концентрацией RO-радикалов до полной гибели последних. Затем проводили повторное облучение при 77° К через фильтр БС-5 (область длин волн от 310 мкм). Ни в одном из случаев образование радикалов RO за время, достаточное для полного разложения ROOR, не было обнаружено. Отсюда можно заключить, что квадратичная гибель RO-радикалов возможна путем диспропорционирования.

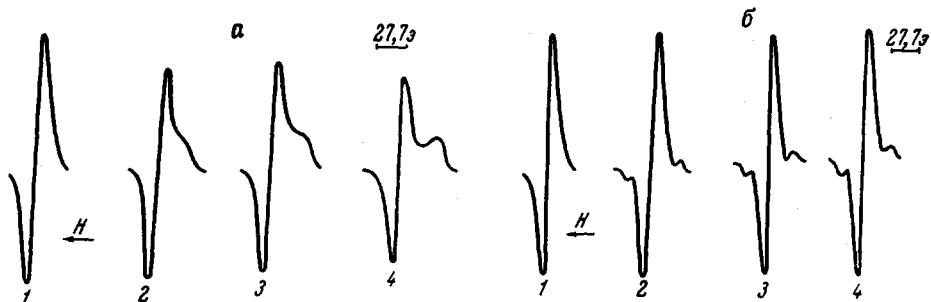
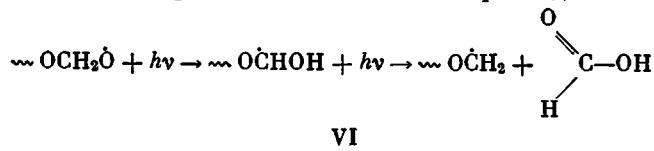


Рис. 6. Спектр ЭПР: 1 — радикала, полученного прогреванием в вакууме облученного образца ПФА-ОН до исчезновения R-радикала, 2—4 — трансформация спектра 1 при напуске в ампулу с образцом кислорода (а) и при облучении при 77° К образца через фильтр ЖЗС-18 (б)

Концентрация RO-радикалов при фотолизе достигает предела (рис. 1, а). Следовательно, УФ-облучение как-то препятствует возрастанию концентрации RO-радикала за счет темнового процесса по реакции IV, например, разрушая RO-радикал. Для проверки такого предположения УФ-облучением накопили достаточную концентрацию радикалов, затем разогрели образцы до исчезновения сигнала ЭПР, соответствующего R-радикалу, и обработанные таким образом образцы вновь облучали при 77° К в течение 1 сек. полным спектром УФ-источника, регистрируя изменения ЭПР-спектра. Так повторяли несколько раз; общее время облучения составляло 10 сек. Такая методика позволила снять кинетику превращения радикалов в течение указанного времени. В специальных опытах было показано, что за 10 сек. радикалы RO и R в заметных концентрациях не образуются.

Из рис. 5 видно, что при облучении наблюдается заметное понижение концентрации RO-радикалов и, соответственно, образование R-радикалов. Гибель радикалов RO при облучении протекает по закону реакции первого порядка. Таким образом, под действием света радикал RO расходуется, приводя к образованию радикала R. Нам не удалось установить механизм такого превращения, но мы допускаем возможность фотохимической изомеризации RO-радикала с дальнейшим распадом



Предположение об образовании радикала $\sim \text{O}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ и дальнейшее его разложение рассматривается также в работах [3, 4], в которых исследовали реакции, приводящие к образованию муравьиной кислоты в процессе окисления ПФА-ОН. Возможно, что механизм фотохимической трансформации RO-радикала в R-радикал может быть и другим.

В работах [5, 6] при γ -облучении ацетилированного полиформальдегида было отмечено образование радикалов $\sim\text{OCH}_2\text{O}\cdot$. При облучении УФ-светом нам не удалось выделить ЭПР-сигнал такого радикала из сложного ЭПР-спектра. Однако отметим ряд фактов, свидетельствующих о возможности образования радикалов $\sim\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ при УФ-облучении.

Фотолиз полимеров и модельных соединений, содержащих в основной цепи молекулы атомы кислорода, приводит к образованию водорода. На примере триэтиленгликоля, облученного в присутствии обработанного по

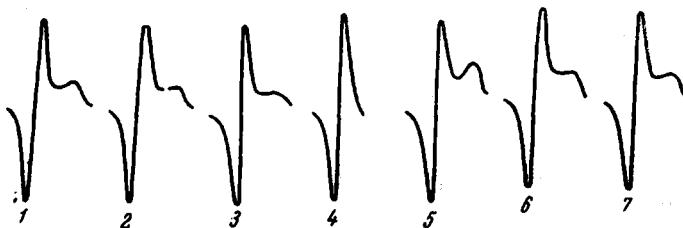


Рис. 7. Гибель радикалов структуры $\sim\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ под влиянием УФ-облучения (фильтр БС-5). Радикалы структуры $\sim\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ (1—4); смесь радикалов $\sim\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ и $\sim\text{OCH}_2\text{OO}\cdot$ (5—7)

[7] силикагеля, нами было зафиксировано образование атомов водорода. Это является свидетельством того, что при фотолизе происходит разрыв С—Н-связей. При фотолизе ПФА, как показал масс-спектральный анализ, образуется водород; кроме этого образуются еще окись и двуокись углерода.

Если облученный при 77°K образец ПФА-ОН прогреть в вакууме до полного исчезновения в ЭПР-спектре пиков, соответствующих радикалу $\dot{\text{R}}$, а затем поместить образец в атмосферу кислорода, то можно наблюдать трансформацию ЭПР-спектра. Преобразованный ЭПР-спектр (рис. 6, а) является наложением спектров радикалов RO и перекисного радикала. Поскольку в исходной композиции не было радикалов $\dot{\text{R}}$, которые при взаимодействии с кислородом могли бы образовывать перекисный радикал, зафиксированный перекисный радикал мы



приписали радикалу $\sim\text{OCH}_2\text{O}\cdot$.

Отсюда очевидно, что при УФ-облучении ПФА образуются также и радикалы $\sim\text{OCH}_2\text{O}\cdot$.

Далее мы установили, что радикалы



$\sim\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ и $\sim\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ фотохимически

нестойки. Мы прогрели в вакууме полимер, облученный при 77°K , до исчезновения радикалов $\dot{\text{R}}$, а затем вновь облучили через фильтр ЖЭС-18 (область длин волн от 290 nm). Концентрация радикалов RO при этом не изменилась, но, как видно из рис. 6, б, в спектре ЭПР появились пики, соответствующие радикалам $\dot{\text{R}}$.

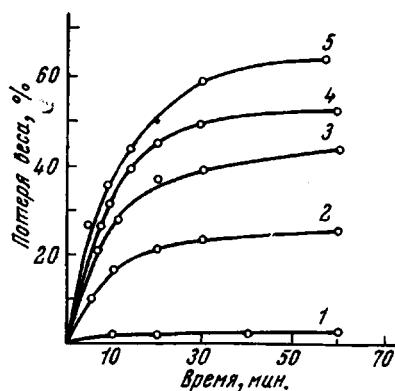
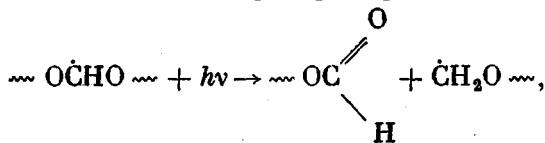


Рис. 8. Изменение термической стойкости ацетилированного полиформальдегида при облучении его в вакууме полным спектром УФ-источника. Продолжительность облучения, часы: 1 — 0, 2 — 4, 3 — 8, 4 — 12, 5 — 16

Появление таких радикалов мы связываем с фотохимическим разложением радикалов $\sim\text{O}\dot{\text{C}}\text{HO}\sim$, например, по реакции



VII

аналогичной реакции термического распада такого радикала с разрывом макромолекулы [8].



При облучении радикалов $\sim\text{O}\dot{\text{C}}\text{HO}\sim$, полученных термической обработкой образцов полимера, светом с длинами волн от 310 мк и выше (фильтр БС-5) происходит полное исчезновение перекисного радикала. Трансформация ЭПР-спектров, наблюдавшаяся в этих опытах, представлена на рис. 7.

Если же в образце ПФА содержались перекисные радикалы $\sim\text{OCH}_2\text{OO}\sim$

и $\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{HO}\sim$, то при облучении длинноволновым светом имело место некоторое понижение концентрации радикалов до постоянной величины (рис. 7). Форма ЭПР-спектра при этом не изменялась.

Проведенные опыты свидетельствуют о том, что свет по-разному

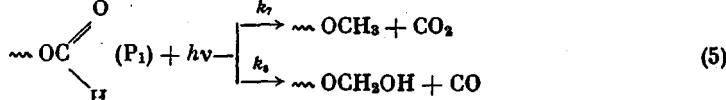
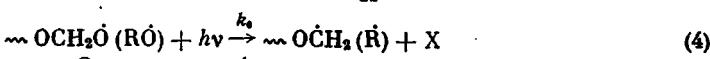
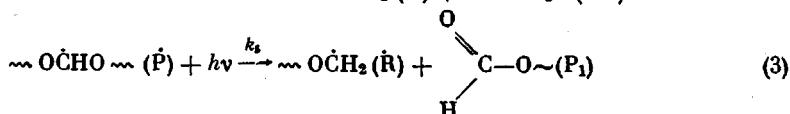
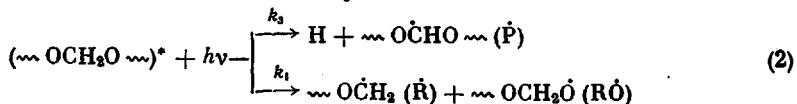
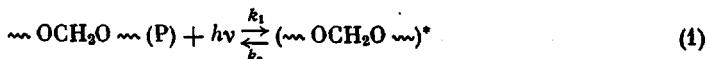


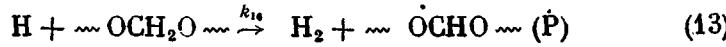
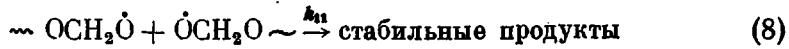
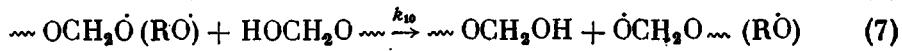
действует на перекисные радикалы $\sim\text{O}\dot{\text{C}}\text{HO}\sim$ и $\sim\text{OCH}_2\text{OO}\sim$: разрушает первые (при этом, как мы считаем, происходит разрыв макромолекулы) и не оказывает влияния на вторые.

Разрушение перекисных радикалов УФ-облучением в полипропилене было отмечено в работе [9].

Нами было проведено исследование термостабильности облученного в вакууме ацетилированного полиформальдегида. Как видно из рис. 8, термостойкость полимера после его облучения резко упала. Такое поведение полимера может свидетельствовать об образовании в нем при облучении термически нестабильных концевых групп, которыми являются ОН-группы [4].

Установленные в работе экспериментальные факты позволили нам представить общую качественную картину процесса фотолиза ПФА-ОН в виде следующей схемы:





Приближенный кинетический анализ схемы для процессов, протекающих непосредственно под действием света при 77°К в вакууме (уравнения (1) — (5); остальные можно не рассматривать, так как константы этих процессов при данной температуре будут ничтожно малы) приводит к выражению для скорости накопления радикалов RO

$$\frac{d[\text{RO}]}{dt} = k_4[\bar{\text{P}}^*] - k_6[\text{RO}] \quad \text{VIII}$$

Отсюда получаем

$$[\text{RO}] = \frac{k_4[\bar{\text{P}}^*]}{k_6} (1 - e^{-k_6 t}) \quad \text{IX}$$

или

$$[\text{RO}] = [\text{RO}]_\infty (1 - e^{-k_6 t}), \quad \text{X}$$

где $[\text{RO}]_\infty = \frac{k_4[\bar{\text{P}}^*]}{k_6}$, а $[\bar{\text{P}}^*]$ — стационарная концентрация $[\text{P}^*]$, определяемая выражением $[\bar{\text{P}}^*] = \frac{k_1[\text{P}]}{k_2 + k_3 + k_4}$. Это дает $[\text{RO}]_\infty = \frac{k_1 k_4 [\text{P}]}{k_6 (k_2 + k_3 + k_4)}$ XI

Константы скоростей рассматриваемых процессов пропорциональны интенсивности падающего света, т. е. $k_1 = mI_0$; $k_4 = nI_0$; $k_6 = \beta I_0$.

Тогда, допустив, что $k_2 > k_3 + k_4$, для предельной концентрации радикалов RO получим

$$[\text{RO}]_\infty = aI_0, \quad \text{XII}$$

где

$$a = \frac{mn[\text{P}]}{\beta k_2}$$

Из уравнения IX после простых преобразований можно найти выражение для начальной скорости образования радикалов RO (w_0)

$$w_0 = a'I_0^2,$$

в котором $a' = \frac{mn[\text{P}]}{k_2}$.

Сравнение уравнений I и II, найденных из экспериментальных данных, с уравнениями X и XII, выведенных из рассматриваемой схемы процесса фотолиза, показывает их полную идентичность.

Если далее рассмотреть накопление радикалов RO в темновом термическом процессе (интервал температур 77—160° К), то придем к уравнению

$$[\dot{R}O] = [\dot{RO}]_{\infty} + [\dot{R}]_0 (1 - e^{-k_2 [ROH] t}), \quad \text{XII}$$

которое эквивалентно уравнению III, найденному из экспериментальных данных. При этом $k' = k_2 [ROH]$, где [ROH] — концентрация макромолекул с концевыми гидроксильными группами.

Как видно из рассмотренного выше экспериментального материала и предположительной схемы фотолиза ПФА, при облучении полимера УФ-светом происходит разрыв макромолекулы и накопление осколков, имеющих низкую термическую стойкость. Такое явление характерно для всех полиоксиметиленов, независимо от характера концевых групп макромолекул. Однако вследствие взаимодействия радикалов R с концевыми HO-группами (уравнение IV), для полиоксиметиленов, имеющих такие группы, накопление термически нестабильных осколков при фотолизе будет происходить с большей скоростью.

Выводы

1. При фотолизе полиоксиметиленов происходит разрыв C—H и C—O—C-связей макромолекул и образование термически нестабильных осколков. Установлен характер образующихся при фотолизе радикалов.

2. Установлено наличие реакции радикала R с гидроксильными концевыми группами макромолекул полиоксиметиленов. При этом образуются радикалы RO. Данная реакция может обусловливать значительные скорости накопления термически нестабильных осколков при фотолизе полиоксиметиленов, имеющих гидроксильные концевые группы.



3. Найдено, что перекисные макрорадикалы строения ... O—CH—O ... распадаются под влиянием УФ-облучения; радикалы же типа ... OCH₂OO к действию света устойчивы. Радикалы RO распадаются под влиянием УФ-облучения с образованием радикалов R.

5. Рассмотрена предположительная схема фотолиза полиоксиметиленов, которая качественно описывает найденные экспериментальные результаты.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1969

Литература

- Ю. В. Гак, Р. С. Гоглев, В. А. Сухов, А. Ф. Луковников, Химия высоких энергий, 5, 45, 1970.
- С. С. Иванчев, А. И. Юрченко, А. Ф. Луковников, С. И. Передерева, Ю. В. Гак, Докл. АН СССР, 171, 894, 1966.
- Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 228.
- В. А. Сухов, Л. А. Никитина, А. А. Батурина, А. Ф. Луковников, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 824, 1969.
- М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Г. В. Чубарова, А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, Высокомолек. соед., 5, 1339, 1963.
- А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 3, 1285, 1961.
- Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Л. С. Полак, Ю. Б. Цветков, Оптика и спектроскопия, 6, 565, 1959.
- Е. Г. Атовмян, А. Ф. Луковников, Кинетика и катализ, 11, 248, 1970.
- В. К. Милинчука, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 152, 665, 1963.

**RADICALS FORMED AT PHOTOLYSIS OF POLYFORMADEHYDE
AND THEIR KINETIC BEHAVIOR**

Yu. V. Gak, A. F. Lukovnikov

Summary

Degradation of polyformadehyde (PFA) at UV-irradiation has been studied. At scission of the macromolecule $\sim\text{OCH}_2$ and $\sim\text{OCH}_2\dot{\text{O}}$ radicals are formed. Radicals $\sim\text{OCH}_2$ react with end $\sim\text{OCH}_2\text{OH}$ groups and are transformed into $\sim\text{OCH}_2\dot{\text{O}}$ ones. End $\sim\text{OCH}_2\dot{\text{O}}$ radicals are converted into $\sim\text{OCH}_2$ ones at UV-irradiation. Peroxyde radicals $\sim\text{OCH}_2\text{OO}$ are stable to the light. On the basis of the data on low temperature PFA oxidation after UV-irradiation scheml about rising of $\sim\text{OCHO}-$ radicals is done. The possible mechanism of PFA photolysis quantitatively describing the experimental data is proposed.
