

УДК 541(64+14)

О ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
СЛОЖНОЭФИРНЫХ ГРУПП ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин

Методом ЭПР исследованы процессы фотопревращения свободных радикалов сложноэфирных групп ПММА, образующихся при фотовосстановлении добавок хлорного железа при низких температурах. Установлена эффективная фотодиссоциация радикала $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_2)-\text{CH}_2\sim$ под действием света с $\lambda < 370 \text{ нм}$, происходящая с отщеплением формальдегида и образованием радикала $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C=O})-\text{CH}_2\sim$. Под действием света с $400 < \lambda < 630 \text{ нм}$ радикалы $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C=O})-\text{CH}_2\sim$ отщепляют CO и превращаются в радикалы $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\sim$. Радикалы $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\sim$ в ПММА зарегистрированы впервые и определены параметры их спектра ЭПР. Показано, что радикалы HCO, образующиеся при инициированном хлорным железом фотолизе ПММА УФ-светом, являются продуктом превращения первично образующихся радикалов, а их выход возрастает при уменьшении длины волны света.

Фотохимия свободных радикалов разработана несравненно хуже фотохимии молекул. Однако даже на основании немногочисленных имеющихся в настоящее время данных о фотопревращениях органических свободных радикалов можно установить две характерные особенности этих процессов.

Во-первых, электронные спектры поглощения свободных радикалов обычно смешены в длинноволновую область по сравнению со спектрами соответствующих молекул и имеют в максимумах поглощения высокие молярные коэффициенты экстинкции ($\sim 10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [1]. Во-вторых, даже в твердой фазе квантовые выходы фотопревращения радикалов часто имеют порядок 0,1–1,0 [2, 3], что в ряде случаев существенно больше квантовых выходов фотохимического превращения исходных молекул в аналогочных условиях.

Поэтому в тех системах, в которых в результате различного рода воздействий могут создаваться сравнительно высокие стационарные концентрации радикалов, их фотопреакции могут играть существенную роль в общем процессе превращения исходного вещества. Такая ситуация может реализоваться в твердых телах, в частности в полимерах, в которых при комнатной и несколько более высокой температурах термические реакции макрорадикалов в ряде случаев происходят сравнительно медленно, и в образцах создаются достаточно высокие для протекания фотохимических процессов концентрации свободных радикалов.

Сложность анализа спектров ЭПР свободных радикалов в полимерных матрицах явилась, по-видимому, причиной того, что даже для наиболее распространенных полимеров получены лишь отрывочные и зачастую противоречивые данные о путях фотопревращения образующихся в них свободных радикалов.

В наших предыдущих работах [4, 5] был установлен факт фотораспада макрорадикалов основной цепи ПММА $\sim\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\cdot(\text{COOCH}_3)\sim$ под действием света с $\lambda < 300 \text{ нм}$. Однако по аналогии с низкомолекулярными сложными эфирами [6, 7] кроме этого процесса можно

ожидать также протекания реакций фотопревращения свободных радикалов сложноэфирных групп ПММА под действием более длинноволнового света. Исследованию этих процессов методом ЭПР и посвящено данное сообщение.

Свободные радикалы в ПММА при 77° К генерировали фотовосстановлением введенных в пленки добавок хлорного железа (0,07–0,22 вес. % Fe^{3+}) под действием света, не поглощающегося самим полимером. Пленки готовили из не содержащего пластификаторов и стабилизаторов ПММА с $M_w=124\,000$ и $M_n=52\,000$, четырехкратно переосажденного *n*-гептаном из разбавленных растворов в ацетоне. Методики получения пленок, определения концентрации Fe^{3+} и ЭПР измерений описаны в [8]. Облучение пленок проводили в атмосфере гелия при 77° К в резонаторе ЭИР-спектрометра сфокусированным фильтрованным светом ртутной лампы ДРИШ-1000. Для выделения линии с $\lambda \sim 365$ нм ($340 \leq \lambda \leq 390$) использовали комбинацию светофильтров БС-7 и УФС-6, а линии с $\lambda \sim 313$ нм ($280 \leq \lambda \leq 335$) — комбинацию светофильтров ЖС-3 и УФС-2. Облучение образцов светом с $\lambda \geq 370$ нм проводили через светофильтр ЖС-4.

В нашей предыдущей работе [8] было установлено, что возникающие при фотовосстановлении хлорного железа в ПММА свободные радикалы дают спектр ЭПР, представляющий собой наложение дублета с *g*-фактором, равным $2,0025 \pm 0,0004$ и сверхтонким (СТ) расщеплением в $24,5 \pm 1$ э, а также триплета с СТ-расщеплением ~ 20 – 22 э и с *g*-фактором, примерно равным $2,0036 \pm 0,0004$. Дублетный спектр был отнесен к радикалам $\sim \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ — $\sim \text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\sim (\dot{\text{R}}_1)$, а триплетный спектр — к сумме $\sim \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_2)-\text{CH}_2\sim (\dot{\text{R}}_2)$ и $\sim \text{C}(\text{CH}_2)(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2\sim (\dot{\text{R}}_3)$. Кроме этих радикалов, при облучении образцов светом с $300 \leq \lambda \leq 400$ нм регистрируются чувствительные к действию красного света радикалы с синглетным спектром ЭПР ($g=2,0010 \pm 0,0006$ и $\Delta H_{1/2}=13 \pm 1$ э) ($\dot{\text{R}}_4$). В работе [8] им была приписана структура $\sim \text{C}(\text{CH}_3)(\text{ClCOOCH}_3)\sim$, однако по параметрам их спектра ЭПР и чувствительности к действию длинноволнового света они скорее соответствуют радикалам ацильного типа $\dot{\text{R}}-\text{C}=\text{O}$, зарегистрированным нами в аналогичных условиях в поликарбонате и *N,N*-диметилацетамиде [9, 10]. По синглетным спектрам ЭПР весьма сложно установить химическое строение радикалов; поэтому для того, чтобы выяснить, являются ли радикалы $\dot{\text{R}}_4$ первичными, возникающими в результате присоединения атомов хлора к $\text{C}=\text{O}$ -группам ПММА, либо они вторичны и образуются в результате фотопревращения первичных радикалов, были сняты кинетические кривые накопления суммы первичных радикалов $\dot{\text{R}}_1$, $\dot{\text{R}}_2$, $\dot{\text{R}}_3$ и $\dot{\text{R}}_4$ (рис. 1) под действием света с $\lambda \sim 365$ нм малой интенсивности. Из рис. 1 следует, что в отличие от первичных радикалов, скорость накопления которых монотонно падает во времени, радикалы $\dot{\text{R}}_4$ образуются с отчетливо регистрируемым периодом индукции. Этот результат однозначно свидетельствует об их вторичной природе и исключает структуры $\sim \text{C}(\text{CH}_3)(\text{ClCOOCH}_3)\sim$ или $\sim \text{C}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COClOCH}_3)\sim$. В ПММА синглетные сигналы ЭПР вторичных радикалов

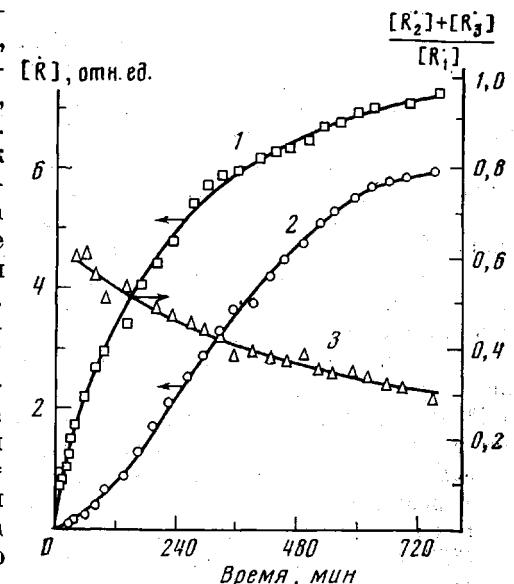
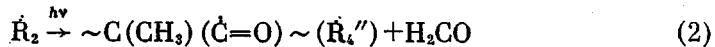
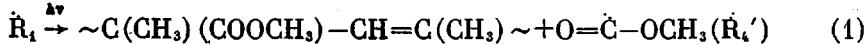
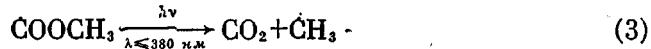


Рис. 1. Фотолиз ПММА с FeCl_3 светом с $\lambda \sim 365$ нм при 77° К:
1 — кинетика накопления суммы радикалов $\dot{\text{R}}_1$, $\dot{\text{R}}_2$ и $\dot{\text{R}}_3$; 2 — кинетика накопления радикалов $\dot{\text{R}}_4$; 3 — изменение соотношения суммы радикалов $\dot{\text{R}}_2 + \dot{\text{R}}_3$ и радикалов $\dot{\text{R}}_1$ в ходе фотолиза

с указанными выше параметрами спектров ЭПР, в принципе, могут принадлежать либо метоксикарбонильным радикалам $\text{CH}_3\dot{\text{O}}=\text{O}$, либо ацильным микрорадикалам $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$, образующимся в результате фотопревращения первичных радикалов $\dot{\text{R}}_1$ или $\dot{\text{R}}_2$



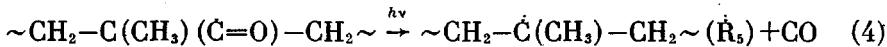
Возможность протекания реакции (1) была предположена в работе [5] на основании масс-спектрометрического анализа продуктов инициированного хлорным железом фотолиза ПММА светом с $\lambda \geq 260 \text{ нм}$. Спектр ЭПР метоксикарбонильных радикалов в жидкой фазе представляет собой квартет с $g=2,0013 \pm 0,0001$ и $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}=1,23 \pm 0,01 \text{ э}$ [11]. В работе [6] этим радикалам в матрице замороженного метилформиата был приписан синглетный спектр ЭПР, параметры которого, однако, определены не были. Авторы считают, что метоксикарбонильные радикалы эффективно фотолизуются светом с $\lambda \leq 380 \text{ нм}$ с отщеплением CO_2 и образованием метильных радикалов



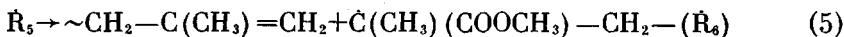
Ацильные макрорадикалы в твердой фазе характеризуются синглетными спектрами ЭПР с $g=2,0010$ и $\Delta H_{\text{u}}=15-20 \text{ э}$ [9]. В твердой фазе СТ-расщепление на метильных протонах метоксикарбонильного радикала разрешаться не будет, и оба типа радикалов должны давать синглетные линии с близкими значениями g -факторов, меньшими g -факторами свободного электрона. Таким образом, невозможно однозначно различить радикалы $\dot{\text{R}}'_1$ и $\dot{\text{R}}''_1$ лишь на основе анализа их спектров ЭПР. Природа радикалов с синглетным спектром $\dot{\text{R}}_1$ была выяснена при исследовании механизма их образования и фотопревращения.

На кривой 3 рис. 1 изображено изменение соотношения суммы радикалов $\dot{\text{R}}_2$ и $\dot{\text{R}}_3$ (триплетный спектр ЭПР) и радикалов $\dot{\text{R}}$ (дублетный спектр ЭПР) при фотолизе образцов ПММА с добавками FeCl_3 светом с $\lambda \sim 365 \text{ нм}$. Тот факт, что относительная доля триплета уменьшается в ходе фотолиза, указывает на образование радикалов $\dot{\text{R}}$, не из радикалов $\dot{\text{R}}_1$, а из радикалов $\dot{\text{R}}_2$ по реакции (2). Это заключение согласуется также с установленным нами ранее фактом заметного фотолиза радикалов $\dot{\text{R}}_1$, лишь светом с $\lambda < 300 \text{ нм}$ [4]. Таким образом, радикалы в ПММА, по всей видимости, имеют структуру $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\dot{\text{C}}=\text{O})-\text{CH}_2\sim(\dot{\text{R}}''_1)$. Проводя фотолиз образцов светом различного спектрального состава, мы установили, что фотопревращение радикалов $\dot{\text{R}}_2$ происходит под действием света с $\lambda < 370 \text{ нм}$.

В том случае, если радикалам $\dot{\text{R}}_1$ действительно соответствует вышеуказанная структура, их превращение под действием света с $400 \leq \lambda \leq 630 \text{ нм}$ связано с отщеплением CO и образованием радикалов $\dot{\text{R}}_5$



Образование радикалов $\dot{\text{R}}_5$ в ПММА при радиолизе обсуждалось в ряде работ [12-15]; в частности, было высказано предположение, что деструкция ПММА под действием проникающего излучения связана с распадом этих радикалов [14].



Однако экспериментально они зарегистрированы не были, и в литературе отсутствуют сколько-нибудь обоснованные предположения о характере их спектров ЭПР.

Для подтверждения того, что изменение под действием света с $400 \leq \lambda \leq 630 \text{ нм}$ формы спектров ЭПР образцов ПММА с добавками FeCl_3 , пред-

варительно облученных лишь УФ-светом ($300 \leq \lambda \leq 400$ нм), действительно связано с реакцией (4), в данной работе были более подробно исследованы и проанализированы происходящие при этом превращения радикалов.

На рис. 2, а, б приведен спектр ЭПР ПММА с добавкой FeCl_3 , облученного при 77°K светом с $\lambda \sim 365$ нм, записанный при различном усиливении прибора. Наблюдаемый спектр состоит из сигналов радикалов $\dot{\text{R}}_1$, $\dot{\text{R}}_3$ и $\dot{\text{R}}_4$ и очень слабого дублета формильных радикалов $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$. При последующем

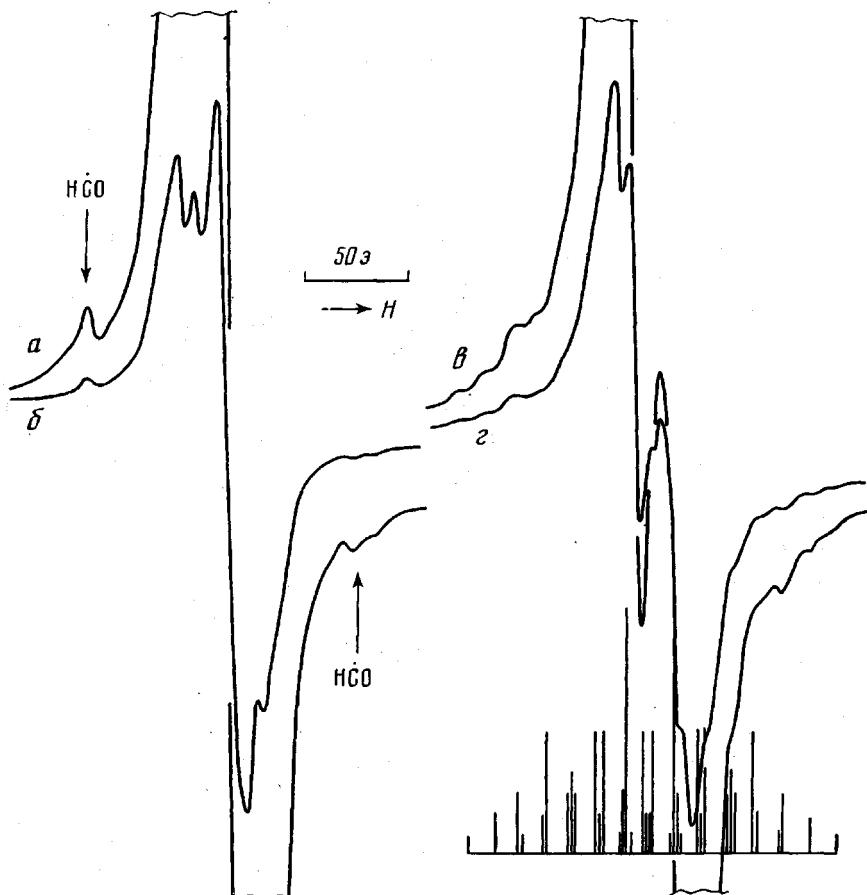


Рис. 2. Спектры ЭПР, полученные при фотолизе ПММА с FeCl_3 при 77°K светом с $\lambda \sim 365$ нм (а, б) и последующем облучении образцов видимым светом (с, г); спектры а и в записаны при большем в 2,5 раза усиливении, чем спектры б и г

освещении этого образца видимым светом наблюдается приведенный на рис. 2, в, г спектр ЭПР. Из сопоставления рисунков видно, что исчезновение радикалов $\dot{\text{R}}_i$ сопровождается образованием нового типа радикалов, крайние компоненты спектра ЭПР которых наиболее отчетливо регистрируются на крыльях сигнала, записанного при большом усиливении спектрометра. Расстояние между внешними линиями спектра составляет примерно 188 э. Такое большое расстояние в спектре ЭПР не соответствует ни одному из наблюдавшихся ранее в ПММА радикалов (например, $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ или $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$). Как уже отмечалось ранее [8], общая концентрация радикалов при освещении образцов видимым светом практически не меняется, т. е. эти радикалы с «широким» спектром ЭПР действительно образуются в результате фотопревращения ацильных микрорадикалов $\dot{\text{R}}_i$. На рис. 2 дана схема спектра ЭПР радикала $\dot{\text{R}}_5$, построенная в предположении, что неспаренный электрон взаимодействует с

тремя эквивалентными протонами вращающейся метильной группы ($a_H^{\text{CH}_3}=27\pm 1$ э) и четырьмя попарно эквивалентными β -протонами ($a_H^{\beta\text{CH}_2}=38\pm 1$ э; $a_H^{\beta\text{CH}_2''}=14\pm 1$ э). Спектр ЭПР с такими параметрами должен наблюдаться в том случае, если углы θ_1 и θ_2 между проекциями связей $C_{1\beta}-H$ и $C_{2\beta}-H$ на плоскости, перпендикулярные связям $C_\alpha-C_\beta$ и осью неспаренного p -электрона, равны 30 и 60° соответственно, а плотность неспаренного электрона на α -атоме углерода $\rho=0,91$. Тогда из известного соотношения $a_H^{\beta\text{H}_i}=58,6\rho \cos^2 \theta_i$ получаются приведенные выше расщепления на β -протонах в радикале R_s .

Аналогичная конформация радикалов такого же строения в γ -облученном полипропилене была предложена в работе [16]. Как отмечалось выше, при облучении ПММА с FeCl_3 , светом с $\lambda \sim 365$ нм, кроме радикалов R_1 , R_3 и R_s , наблюдаются также слабый сигнал радикалов HCO . Выход формильных радикалов увеличивается при уменьшении длины волны света. Вторичная природа радикалов HCO следует из рис. 3, на котором изображена кинетическая кривая их накопления в пленках ПММА с добавкой FeCl_3 под действием света с $\lambda \sim 313$ нм.

Рис. 3. Кинетическая кривая накопления радикалов HCO при фотолизе ПММА с FeCl_3 светом с $\lambda \sim 313$ нм.

вания их накопления в пленках ПММА с добавкой FeCl_3 под действием света с $\lambda \sim 313$ нм. В литературе высказывается предположение [17], что формильные радикалы в ПММА образуются из радикалов R_2 по реакции

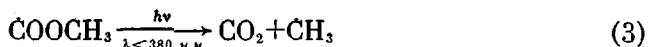
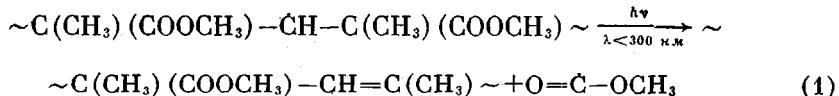


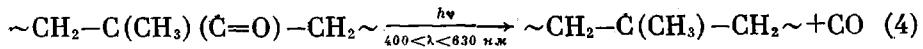
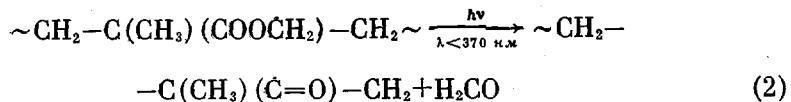
Нами установлено, что радикалы R_2 эффективно фотолизуются светом с $\lambda \sim 365$ нм (реакция (2)), выход же формильных радикалов в этих условиях крайне незначителен. Увеличение выхода формильных радикалов при уменьшении длины волны света можно, в принципе, объяснить тем, что у одного из двух параллельных путей превращения радикалов R_2 (реакции (2) и (6)) квантовый выход реакции (6) увеличивается с уменьшением λ . С другой стороны, формильные радикалы могут образовываться по реакции (7), идущей в клетке



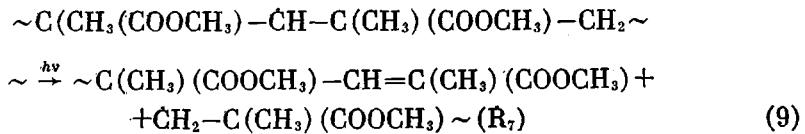
Выход HCO растет с увеличением энергии квантов света. Это может быть связано с тем, что обе или одна из образующихся по реакции (2) частиц являются «горячими». На основании полученных данных нельзя сделать однозначный вывод о том, какой из рассмотренных выше путей образования HCO реализуется в действительности.

Таким образом, на основании полученных ранее [4, 5] и изложенных в настоящей работе данных можно представить совокупность процессов низкотемпературного фотопревращения радикалов в ПММА в виде следующей схемы:





Наряду с установленными экспериментально и приведенными в данной схеме реакциями фотопревращения радикалов в ПММА, в принципе, возможны и свободно-радикальные фотопроцессы, приводящие к разрыву основной цепи полимера, например,



или идущая при поглощении кванта света реакция (5).

Спектры ЭПР радикалов R_7 должны быть близки к спектрам радикалов R_2 и R_3 , поэтому только методом ЭПР сделать однозначный вывод о протекании этой реакции в недейтерированном ПММА невозможно, а требуется исследования этого процесса и другими методами. В результате реакции (5) должны образовываться радикалы R_6 , дающие многократно описанный в литературе девятилинейный спектр ЭПР, однако зарегистрировать его в ходе фотолиза сложно, так как он претерпевает изменения при низкой температуре под действием света с $\lambda < 300 \text{ н.м.}$ [18], а полоса оптического поглощения радикала R_5 может лежать в более коротковолновой области спектра. Трудность исследования реакции (5) усугубляется относительно малой концентрацией радикалов R_5 .

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 376.
2. В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, Химия высоких энергий, 6, 95, 1972.
3. В. К. Милинчук, Диссертация, 1973.
4. Г. Б. Парицкий, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2007.
5. Ю. А. Михеев, Т. С. Поправко, Л. Л. Ясина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A15, 2470, 1973.
6. В. И. Мальцев, Б. Н. Шелимов, А. А. Петров, Ж. органич. химии, 4, 545, 1968.
7. Т. Беттгер, В. К. Фуки, Н. Н. Фок, Докл. АН СССР, 207, 632, 1972.
8. Г. Б. Парицкий, Е. Я. Давыдов, Н. И. Зайцева, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 284.
9. Г. Б. Парицкий, Л. М. Постников, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A16, 482, 1974.
10. K. Tsuji, T. Takeshita, J. Polymer Sci., B10, 185, 1972.
11. Г. Б. Парицкий, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1054.
12. H. Heftet, H. Fischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 493, 1970.
13. J. F. Kircher, F. A. Slimers, R. A. Markle, W. B. Gagner, R. J. Leininger, J. Phys. Chem., 69, 189, 1965.
14. G. Geuskens, D. Fueld, C. David, Makromolek. Chem., 160, 135, 1972.
15. G. Geuskens, C. David, Makromolek. Chem., 165, 273, 1973.
16. S. Nara, H. Kashiwabara, J. Sohma, J. Polymer Sci., 5, A-2, 929, 1967.
17. В. Г. Виноградова, Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, Химия высоких энергий, 2, 128, 1968.
18. Е. В. Выстрицкая, В. И. Гольденберг, Г. Б. Парицкий, Л. В. Самсонова, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A14, 1727, 1972.