

УДК 541(64+148+127)

**КИНЕТИКА ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ БЕНЗОФЕНОНА
В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ**

Карпухин О. Н., Кузенова А. В.

Исследована реакция фотовосстановления бензофенона в ПММА и показано, что квантовый выход реакции уменьшается в полимерной матрице по сравнению с жидкой фазой, причем фотопревращение бензофенона происходит в основном за счет внутриклеточных процессов. Определены квантовые выходы фотопревращения бензофенона при разных давлениях кислорода. Показано, что в присутствии кислорода торможение фотопревращения бензофенона менее эффективно, чем тушение фосфоресценции.

Известно, что под действием света в растворителях — донорах водорода происходит эффективное фотовосстановление бензофенона (БФ) с образованием кетильного радикала (БФ^{\cdot}) [1—5]. Химически активным состоянием при этом является триплетное состояние (БФ^{\cdot}) [2—5]. Нами было показано, что аналогичная реакция протекает при взаимодействии БФ^{\cdot} с молекулой ПММА, причем реакционная способность БФ уменьшается более чем на три порядка при переходе от жидкой фазы (раствор в бензole) к полимерной матрице (пленки ПММА).

В настоящей работе рассмотрена кинетика фотопревращения БФ в ПММА при разных давлениях кислорода, определена вероятность выхода свободных радикалов в объем образца. Обнаружено, что фотопревращение БФ тормозится кислородом менее эффективно, чем происходит тушение фосфоресценции. Показано, что эти результаты могут быть объяснены исходя из представлений о кинетической неэквивалентности молекул БФ в твердом ПММА.

В работе использовали промышленный ПММА с молекулярной массой 160 000; содержание мономера 1% (концентрацию последнего оценивали по УФ-спектрам поглощения [6]). Бензофенон марки х.ч. очищали двукратной перекристаллизацией из спирта. Стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксииперидин-1-оксил (НР) был синтезирован по методике [7] *.

Пленки толщиной до 5 μm готовили из растворов в метиленхлориде, добавки вводили в раствор полимера. Образцы облучали при комнатной температуре ртутной лампой ДРШ-250 с использованием теплового фильтра и фильтра БС-8 ($\lambda \geq 365 \text{ nm}$) при разных давлениях кислорода. Интенсивность линии 365 nm составляет $1,4 \cdot 10^{17} \text{ квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$. Во всех опытах образец поглощал не более 10% фоточемически активного света, что позволяло считать интенсивность света внутри образца равномерной.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS», спектры люминесценции регистрировали на установке, описанной в [8], возбуждение проводили светом $\lambda = 365 \text{ nm}$, регистрацию — $\lambda = 450 \text{ nm}$.

Интенсивность люминесценции в ходе фотопревращения БФ изменяется мало, однако по мере расходования БФ исчезает структура, характерная для спектра фосфоресценции БФ. Это затрудняет получение количественной информации о кинетике процесса по люминесцентным данным, поэтому в настоящей работе использованы лишь данные об интенсивности фосфоресценции БФ в начале процесса.

* Нитроксильный радикал был любезно предоставлен нам А. Б. Шапиро.

Продукты, накапливающиеся в ходе процесса, поглощают свет в той же части спектра, что и БФ. Однако продукты фотопревращения БФ, поглощающие свет в области $240 < \lambda < 300$ нм, не экстрагировались из образца этанолом, в то время как сам БФ легко отмывался. Поэтому концентрацию БФ на глубоких степенях превращения определяли по разности оптической плотности D облученных образцов до и после экстракции.

На рис. 1 приведены полулогарифмические аноморфозы зависимостей изменения относительной концентрации БФ в ходе его фотопревращения при разных давлениях кислорода. Аноморфозы представляют собой прямые линии, что свидетельствует об экспоненциальном законе расходования БФ. Квантовый выход расходования ϕ не зависит ни от интенсивности света, ни от начальной концентрации БФ. Полученный результат по

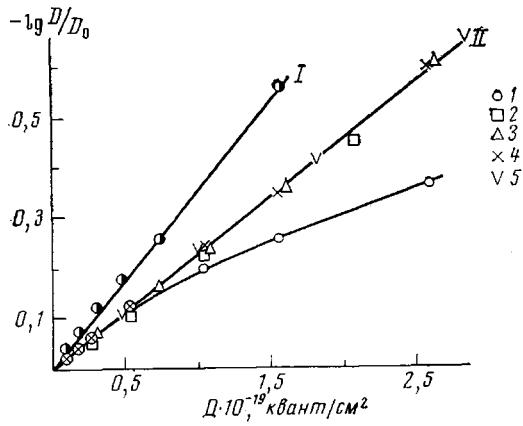


Рис. 1

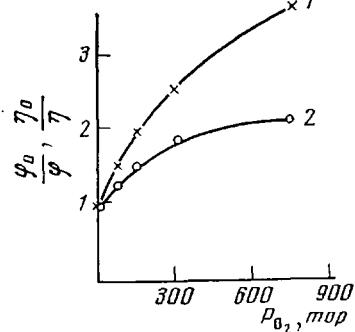


Рис. 2

Рис. 1. Полулогарифмическая аноморфоза кинетической кривой изменения оптической плотности ($\lambda=260$ нм) от дозы облучения, в атмосфере гелия (I) и при давлении кислорода 150 torr (II):

1 — изменение оптической плотности без учета вклада продукта, 2 — в присутствии НР ($3,5 \cdot 10^{-2} M$), 3 — [БФ] = $2,9 \cdot 10^{-1} M$, 4 — [БФ] = $6,6 \cdot 10^{-2} M$, 5 — интенсивность света уменьшена в 10 раз

Рис. 2. Аноморфозы зависимостей квантового выхода расходования и квантового выхода фосфоресценции бензофенона от давления кислорода: 1 — η_0/η , 2 — ϕ_0/ϕ

анalogии с хорошо изученными жидкофазными системами можно объяснить псевдомономолекулярной реакцией отрыва атома водорода от полимерной матрицы молекулой БФ в триплетном состоянии. Известно, что в растворителях — донорах водорода ϕ в отсутствие кислорода близок к единице [5]. Нами было показано, что квантовый выход взаимодействия БФ с ПММА в бензольных растворах достигает величины 0,4 при концентрации ПММА 0,1 M. В твердом ПММА, несмотря на увеличение концентрации почти на два порядка, ϕ уменьшился до 0,25. Такое уменьшение квантового выхода, вероятно, может быть связано с влиянием уменьшения молекулярной подвижности при переходе к полимерной матрице на реакционную способность БФ. Аналогичное уменьшение квантового выхода было отмечено и для других полимеров ($\phi=0,10-0,20$ [9, 10]). Увеличение времени жизни активных частиц в клетке приводит к образованию высокомолекулярного продукта, возможно, за счет взаимодействия кетильного радикала с радикалом полимера; в пользу такого предположения свидетельствует линейный закон гибели БФ[·]. Для определения вероятности выхода радикалов в объем образца β был использован акцептор свободных радикалов — стабильный нитроксильный радикал (НР). Контрольные опыты показали, что расходование НР определяется только количеством света, поглощенным БФ; собственным расходованием НР под действием света с $\lambda \geq 365$ нм за время опыта можно

пренебречь. Наличие НР в системе не влияет на кинетику расходования БФ. Скорость расходования НР неизменна в диапазоне концентраций ($7 \cdot 10^{-3}$ – $3,5 \cdot 10^{-2} M$). Отсюда было получено, что вероятность выхода радикалов в объем образца составляет на воздухе и в кислороде 2,5% от количества актов фотопревращения БФ. В отсутствие кислорода скорость расходования НР во времени быстро замедляется. Механизм этого явления мы не изучали, однако оценка величины β , сделанная по начальной скорости процесса, дает значение в пределах от 0,8 до 1,2%. Таким образом, при любом давлении кислорода величина β в ходе фотопревращения БФ в ПММА близка к 2,5%. Сопоставляя полученный результат с известными из литературы данными, можно отметить тенденцию роста величины β с ростом сегментальной подвижности полимера. В ПММА, имеющим $T_c = 105^\circ$, $\beta = 2,5\%$, в поликапрониде ($T_c \sim 50^\circ$), $\beta = 20\%*$, в полипропилене, температура стеклования которого ниже комнатной, $\beta = 60\%$ [10].

На рис. 2 приведены анаморфозы зависимостей квантовых выходов фотопревращения (кривая 2) и фосфоресценции (кривая 1) БФ от давления O_2 в координатах уравнения Штерна – Фольмера (ϕ/φ , $\eta_0/\eta - P_{O_2}$). Как видно, анаморфозы существенно отклоняются от прямой, хотя закон Генри при используемых давлениях кислорода в ПММА выполняется [11]. Анаморфоза имеет выпуклость вверх, т. е. при больших давлениях O_2 величина φ изменяется меньше, чем того требует уравнение Штерна – Фольмера. Аналогичным образом с ростом давления изменяется и η , однако количественно степень отклонения в первом случае больше.

Наблюдаемые закономерности трудно объяснить на основе представлений о кинетической эквивалентности молекул БФ, исходя из которых выведено уравнение Штерна – Фольмера. Нельзя их объяснить также наличием так называемого статического тушения БФ кислородом, которое могло бы происходить при поглощении света молекулой БФ, находящейся в одной клетке с молекулой O_2 . В этом случае, с одной стороны, анаморфозы обеих зависимостей должны бы иметь выпуклость вниз, так как эффективность взаимодействия с O_2 при больших давлениях должна расти быстрее, чем того требует уравнение Штерна – Фольмера. С другой стороны, не должно быть количественного различия в зависимостях φ и η от давления O_2 , так как эффективности обоих процессов определяются концентрацией БФ^г.

Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены кинетической неэквивалентностью реагирующих частиц. При ее наличии квантовый выход процесса не будет определяться обычным выражением

$$\varphi = \frac{k_r RH}{k_r RH + k_f + k_d}, \quad (1)$$

где k_r , k_f и k_d – константы скорости химического взаимодействия, испускания фосфоресценции и других путей дезактивации.

Вместо уравнения (1) необходимо записать интеграл по всем возможным условиям протекания процесса

$$\varphi = \int \frac{k_r(u)\rho(u)du}{k_r(u)RH + k_f(u) + k_d(u)}, \quad (2)$$

где u – параметр, характеризующий кинетическую неэквивалентность молекулы БФ, а $\rho(u)$ распределение плотности вероятности встретить молекулу БФ, характеризуемую параметром u .

* Авторы выражают благодарность А. Л. Марголину за предоставление данных о величине β .

Соответственно вместо прямой в координатах уравнения Штерна — Фольмера получим более сложное выражение

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = \frac{\int \frac{k_r(u)\rho(u)du \text{ RH}}{k_r(u)\text{ RH} + k_f(u) + k_d(u)}}{\int \frac{k_r(u)\rho(u)du \text{ RH}}{k_r(u)\text{ RH} + k_f(u) + k_q(u)\text{ O}_2 + k_d(u)}} \quad (3)$$

Аналогичное уравнение для квантового выхода фосфоресценции также не является прямой в координатах уравнения Штерна — Фольмера, однако отличается от уравнения (3)

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \frac{\int \frac{k_f(u)\rho(u)du}{k_r(u)\text{ RH} + k_f(u) + k_d(u)}}{\int \frac{k_f(u)\rho(u)du}{k_r(u)\text{ RH} + k_f(u) + k_q(u)\text{ O}_2 + k_d(u)}} \quad (4)$$

Кинетическая неэквивалентность принимающих участие в процессе молекул может приводить к неэкспоненциальному зависимости кинетических кривых изменения концентрации, регистрирующих даже в простейших фотохимических реакциях, как это имело место, например в [12]. Однако подобные явления должны наблюдаться только при условии, когда время корреляции τ_c участвующих в процессе молекул много больше времени полупревращения τ , всех этих молекул $\tau_c \gg \tau$, [13]. Под τ_c в данном случае понимается время, в течение которого участвующие в процессе молекулы побывают во всех возможных условиях протекания процесса, при всех возможных u .

Условия же возникновения кинетической неэквивалентности несколько шире. Для их возникновения необходимо, чтобы время корреляции превышало время жизни τ_0 активного центра, ведущего процесс, в данном случае — время от поглощения кванта света до момента образования конечных продуктов реакции. В твердом ПММА τ_0 составляет 10^{-4} — 10^{-3} сек.

Наличие экспоненциальной кинетической кривой расходования БФ в ПММА означает, что время корреляции для данной реакции меньше времени между актами поглощения света одной и той же молекулой БФ τ_c . При используемых в работе интенсивностях света величина τ_c составляет несколько секунд. Таким образом, для объяснения наблюдавшихся закономерностей в рамках представлений о кинетической неэквивалентности надо принять, что для изучаемой системы справедливы неравенства

$$(1-10) \text{ сек.} \sim \tau_c \gg \tau_c \gg \tau_0 \sim (10^{-3}-10^{-4}) \text{ сек.} \quad (5)$$

Найденная таким образом величина τ_c реакции фотовосстановления БФ в ПММА существенно отличается от полученного в [13] значения τ_c для реакции photoокисления антрацена и ряда его аналогов (τ_c порядка нескольких часов). Такие различия, по-видимому, могут быть связаны со значительным различием элементарного механизма этих реакций. Фотовосстановление БФ — это реакция БФ⁺ с молекулами матрицы, из которых построена клетка, окружающая БФ⁺, а photoокисление — сложный процесс, включающий в себя диффузию молекулы синглетного кислорода через стенки клетки, окружающие молекулу окисляемого вещества. Размеры «клетки» и соответственно время ее жизни в случае второго процесса могут быть существенно больше, что и обнаруживается экспериментально.

Исходя из аналогичных представлений могут быть объяснены также данные о несоответствии эффективности тушения люминесценции и

уменьшения квантового выхода некоторых фотохимических процессов, например фотосенсибилизированного рядом соединений разрушения полимеров [8, 14].

В заключение авторы выражают благодарность В. М. Анисимову за участие в обсуждении результатов.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
16 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. Pitts, R. L. Letzinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald, R. B. Martin, J. Amer. Chem. Soc., *81*, 1068, 1959.
2. W. M. Moore, G. S. Hammond, R. P. Foss, J. Amer. Chem. Soc., *83*, 2789, 1961.
3. G. S. Hammond, W. P. Baker, W. M. Moore, J. Amer. Chem. Soc., *83*, 2795, 1961.
4. W. M. Moore, M. Ketchum, J. Amer. Chem. Soc., *84*, 1368, 1962.
5. A. Bekett, G. Porter, Trans. Faraday Soc., *59*, 2039, 1963.
6. M. Warnock, P. Gardner, J. Appl. Polymer Sci., *12*, 2325, 1968.
7. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970, стр. 190.
8. А. В. Кузенова, В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., *B15*, 222, 1973.
9. A. Charlesby, G. S. Grace, F. B. Pilkington, Proc. Roy. Soc., *268*, 1333, 1962.
10. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомолек. соед., *A16*, 1624, 1974.
11. V. M. Patel, C. K. Patel, K. C. Patel, R. D. Patel, Makromolek. Chem., *158*, 65, 1972.
12. Е. В. Быстрицкая, Т. С. Карпович, О. Н. Карпухин, Докл. АН СССР, *228*, 632, 1976.
13. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, А. М. Маттучи, Докл. АН СССР, *214*, 828, 1974.
14. О. Н. Карпухин, А. В. Кузенова, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1301.