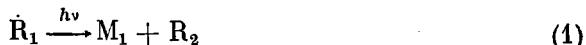


ФОТОРАДИКАЛЬНЫЕ ЦЕПИ В ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

Червоненко В. С., Пшежецкий С. Я.

В работе [1] на примере низкомолекулярных органических веществ показано, что при действии света только на радикалы \dot{R}_1 , образующиеся при радиолизе этих веществ, эффективно протекают реакции

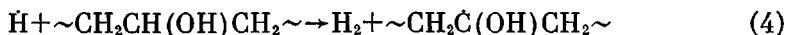
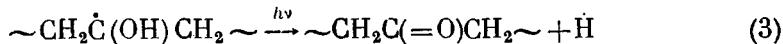


приводящие к разрушению молекул M_0 исходных веществ в количестве, значительно превышающем начальную концентрацию радикалов \dot{R}_1 . Многократное повторение реакций (1), (2) было названо нами фоторадикальной цепью. Фоторадикальные цепи могут иметь существенное значение для устойчивости различных полимерных материалов при комбинированном действии радиации и света. Возможность развития таких цепей в высокомолекулярных соединениях установлена авторами [2] на примере тefлона. В данной работе изучены фоторадикальные цепи в ПВС.

Методика эксперимента. Промышенный ПВС дважды гидролизовали в присутствии щелочи для избавления от остатков сложноэфирных групп. После этого полимер дважды пересаждали из водных растворов этанолом и отмывали холодной водой. Высушиванием при 293° К водных растворов готовили пленки ПВС толщиной 0,10–0,20 мм , которые вакуумировали до 10^{-3} тор в течение 10 час. при 368° К, а затем подвергали γ -облучению для получения радикалов. После γ -облучения на образцы действовали светом лампы ДРШ-500. Температуру фотолиза регулировали пропусккой жидкого азота через дьюаровскую трубку. Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре типа «Рубин». Анализ газообразных продуктов проводили хроматографически, а молекулярную массу полимера определяли вискозиметрическим методом.

Радикалы и их свойства. После облучения дозой 1 $Mrad$ при 273° К в ПВС регистрировали только один спектр ЭПР — триплет с расщеплением 34 gc , принадлежащий радикалам $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_2\sim$. Если $a_{\text{B}}^{\text{H}}(1)=34$ gc , то используя формулу $a_{\text{B}}^{\text{H}}=4+58,6 \rho \cos^2 \theta$ и полагая $\rho \sim 0,8$, получаем $a_{\text{B}}^{\text{H}}(2)=5$ gc . В твердой фазе это расщепление обусловливает, вероятно, большую ширину (12–14 gc) линий триплетного спектра ЭПР.

Спектр оптического поглощения радикалов $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_2\sim$ характеризуется длинноволновой границей в области 360–380 nm , максимумом при 225–235 nm и $\varepsilon_{\text{макс}}=(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^3$ $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$. При действии на эти радикалы света с $300 < \lambda < 400$ nm происходят следующие реакции:



В результате реакций (3)–(5) свободная валентность мигрирует по полимеру. При встрече двух радикалов происходит их рекомбинация. Как показали измерения в интервале 98–273° К, кинетика гибели радикалов в ПВС под действием света с $300 < \lambda < 400$ nm подчиняется уравнению

$$1/R - 1/R_0 = At + B\sqrt{t} \quad (1)$$

Значения A ($\text{см}^3/\text{мин}$) и B ($\text{см}^3/\text{мин}^{0,5}$) в наших опытах были равны $3,0 \cdot 10^{-22}$ и $175 \cdot 10^{-22}$ при 98° К, $7,9 \cdot 10^{-22}$ и $296 \cdot 10^{-22}$ при 188° К и $21,6 \cdot 10^{-22}$ и $506 \cdot 10^{-22}$ при 273° К соответственно. Уравнение (1) получено [3]

для процессов, в которых лимитирующей стадией является диффузия реагирующих частиц. Применительно к нашему случаю это означает, по-видимому, что скорость гибели радикалов лимитируется не скоростью реакции рекомбинации, а скоростью миграции свободной валентности по полимеру в результате реакций (3)–(5).

Образование водорода. Как показали опыты, количество H_2 , образующегося при фотолизе радикалов, более чем в 10 раз превышает количество всех остальных продуктов. Это согласуется с выводом, что реакции (3),

Выход водорода 10^{18} см^{-3} при фотолизе ПВС

T, °C	Время, мин.				
	4	8	15	60	240
98	3,6	5,7	8,8	16,5	30,5
188	8,2	12,6	18,0	34,5	61,0
273	16,0	23,6	32,5	60,0	90,0

(4) составляют основное звено фоторадикальной цепи, развивающейся в ПВС при действии света на радикалы. Полученные значения выхода H_2 в зависимости от времени и температуры фотолиза при начальной концентрации радикалов $[R]_0 = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ приведены в таблице. Кинетика накопления H_2 при всех температурах фотолиза радикалов неплохо подчиняется уравнению

$$[H_2] = k_3 \int R dt - (k_5/k) \cdot [H_2]^2, \quad (II)$$

которое легко получить, исходя из реакций (3)–(5) при условии, что $d[H]/dt=0$; $2k_4[\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\sim]=k$; $[\sim\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\sim]=[H_2]$. Константа k_3 , зависящая от интенсивности света, коэффициента поглощения радикалов и квантового выхода реакции (3), была определена по начальной скорости накопления H_2 и оказалась равной 0,50, 1,25 и $3,20 \text{ мин}^{-1}$ при 98, 188 и 273° К соответственно.

Рост k_3 с температурой означает, что квантовый выход реакции (3) растет с температурой.

Эффективность разрушения полимера в результате фоторадикальной цепи можно выразить числом молекул H_2 , образующихся за время t в расчете на один радикал, участвующий в фотохимических процессах

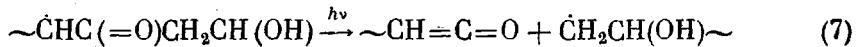
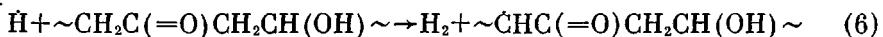
$$l = [H_2] \cdot t / \int R dt$$

Разность спектров оптического поглощения 1%-ных водных растворов полимера, облученного последовательно радиацией и светом, и исходного полимера

Например, после 4 час. фотолиза светом с $300 < \lambda < 400 \text{ нм}$ при 98, 188 и 273° К величина l была равна 17, 42 и 103 соответственно. Выделение H_2 и образование групп $\text{C}=\text{O}$ в ПВС при действии света на радикалы являются в количественном отношении наиболее значительными изменениями в полимере.

Изменение оптического поглощения. Пленка ПВС, облученная дозой 1 $M\text{рад}$, освещенная светом с $300 < \lambda < 400 \text{ нм}$ при 273° К в течение 4 час. и растворенная затем в воде (1%-ный раствор) при 368° К, давала спектр оптического поглощения относительно 1%-ного раствора исходного полимера, показанный на рисунке. Отметим, что исходный полимер был практически прозрачен для света с $\lambda > 220 \text{ нм}$, а спектр полимера, облученного дозой 1 $M\text{рад}$, мало отличался от спектра исходного образца. Из рисунка

следует, что после фотолиза и гибели всех радикалов красная граница поглощения ПВС смещается в область 450–480 нм, а в УФ-области регистрируются три максимума при 190–195, 230 и 280 нм. Первый из этих максимумов можно отнести к разрешенным переходам в $\text{C}=\text{O}$ -группах, образующихся в реакции (3). О максимумах при 230 и 280 нм известно только то, что они обусловлены частицами, получающимися во вторичных темновых процессах. Этот вывод основан на следующих фактах: действие света на радикалы в ПВС при 80° К не приводило к появлению максимумов при 230 и 280 нм, но зато при этом наблюдали максимум при 255 нм; максимумы при 230 и 280 нм появлялись после окончания фотолиза при разогреве пленки до 293° К одновременно с исчезновением максимума при 255 нм; после окончания фотолиза радикалов при 273° К также регистрировали уменьшение поглощения при 255 нм и рост поглощения при 230 и 280 нм. Можно предположить, что максимум поглощения при 255 нм обусловлен группами $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, образующимися, например, в результате реакций



Группы $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ являются очень реакционноспособными и могут вступать в различные реакции при комнатной температуре. Что касается радикалов $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) \sim$, то в заметном количестве они не регистрировались даже во время фотолиза при 77° К. Одной из возможных причин этого является их участие в фотохимических или темновых реакциях.

Изменение молекулярной массы. С помощью реакции (7) можно также объяснить уменьшение молекулярной массы полимера, наблюдавшееся после действия света на радикалы в ПВС. Ниже приведены значения молекулярной массы, определенные вискозиметрически по формуле [4]: $[\eta] = 6,66 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,64}$ для образцов, облученных дозами 1 и 4 Мрад и освещенных затем светом с $300 < \lambda < 400$ нм в течение 1 часа при 98 и 273° К. Молекулярная масса исходного полимера была равна 61 000.

$[R]_0 \cdot 10^{-18}, \text{ см}^{-3}$	3,0	3,0	3,0	8,5	8,5	8,5
$T_{\text{фотолиза}}, ^\circ\text{K}$	—	98	273	—	98	273
M	61 000	49 000	28 000	59 000	35 000	17 000

Как видно, уменьшение молекулярной массы при прочих равных условиях тем больше, чем выше исходная концентрация радикалов и температура фотолиза. Это естественно, поскольку с повышением концентрации радикалов и температуры фотолиза растет и концентрация образующихся по реакции (3) групп $\text{C}=\text{O}$, а следовательно, и увеличивается скорость реакций (7), (8).

Таким образом, образование в полимере радикалов при действии ионизирующего излучения или другим путем и последующее их превращение при поглощении ими света может приводить к ряду реакций, протекающих по цепному механизму и вызывающих заметные изменения свойств полимера.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Червоненко, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 9, 559, 1975.
2. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., Б15, 332, 1973.
3. T. R. Waite, Phys. Rev., 107, 463, 1957.
4. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 559.