

УДК 541(127+64+14)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ ДОБАВОК ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА
И ТЕТРАЭТИЛАММОНИЙ ТЕТРАХЛОРОФЕРРИАТА
В ТВЕРДОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

*Похолок Т. В., Зайцева Н. И., Парийский Г. Б.,
Топтыгин Д. Я.*

Проведено сравнительное кинетическое исследование процессов фотовосстановления добавок хлорного железа и тетраэтиламмоний тетрахлороферриата в твердом ПММА при 77 и 293К под действием света с длиной волны 313, 365 и 390 нм. Показано, что распределение по квантовым выходам процесса связано с кинетической неэквивалентностью полимерной матрицы, а не с различными формами хлоридных комплексов железа в полимере. При низких температурах обнаружено взаимодействие радикалов с ионами Fe^{2+} , приводящее к регенерации ионов FeCl_4^- . Определены кинетические параметры этого процесса. Показано, что при выгорании добавки при 77К методом ЭПР регистрируются лишь 30–40% от общего количества образующихся радикалов. Нерегистрируемые радикалы проявляются по способности регенерировать исходную форму FeCl_4^- при повышении температуры образца. Расхождение между наблюдаемой и истинной концентрациями радикалов объяснено наличием магнитного взаимодействия между радикалами и близко расположеными к ним парамагнитными ионами.

Использование FeCl_3 в реакциях генерации свободных радикалов в твердых полимерах дает возможность исследовать деструктивные процессы с достаточно высокими квантовыми выходами [1]. Кинетические закономерности процессов фотовосстановления добавки и образования радикалов не укладываются в рамки обычной гомогенной кинетики аналогичных реакций в жидкой фазе. В наших предыдущих работах [2, 3] для описания этих закономерностей были использованы представления о кинетической неэквивалентности реакционных центров в жестких матрицах [4, 5]. Однако учитывая, что FeCl_3 в ПММА образует ряд хлоридных комплексов, которые могут превращаться друг в друга, кинетика выгорания добавки может осложняться указанными факторами. Для выяснения этого вопроса мы провели исследование процессов фотовосстановления и образования радикалов в ПММА на специально синтезированном инициаторе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NFeCl}_4^-$ (Y), который содержит Fe^{3+} только в форме иона FeCl_4^- .

В работе использовали ПММА с $\bar{M}_n=120000$ (I) и $\bar{M}_v=1120000$ (II), очищенный от мономера переосаждением растворов в CH_2Cl_2 метанолом. Пленки с FeCl_3 или Y ($l=10-20 \mu\text{m}$) получали из раствора ПММА и добавки в CH_2Cl_2 , FeCl_3 , предварительно очищали возгонкой в вакууме. Тетраэтиламмоний тетрахлороферриат синтезировали путем смешивания эквимольных спиртовых растворов тетраэтиламмоний хлорида и FeCl_3 с последующей кристаллизацией. Начальную концентрацию Fe^{3+} определяли по методике, описанной в работе [2] и спектрофотометрически. Образцы вакуумировали для удаления кислорода и остатков растворителя, ампулы заполняли гелием до $P_{\text{He}}=4 \cdot 10^4$ Па. Облучение проводили светом ртутной лампы ДРШ-1000, выделяя комбинации светофильтров линии с $\lambda=313, 365$ и 405 нм, интенсивность света которых, измеренная термоэлементом РТН-20С, составила $(1-2) \cdot 10^{16}$ кВ/см 2 . Спектры ЭПР радикалов регистрировали на радиоспектрометре типа РА-100. Оптические спектры пленок ПММА снимали на спектрофотометре «Specord UV-Vis».

На рис. 1 приведены спектры поглощения пленок ПММА с добавками Y (рис. 1, кривая 1) и FeCl_3 (рис. 1, кривая 2). Видно, что, несмотря на совпадение положения максимумов полос поглощения, спектры различаются. Это обусловлено наличием нескольких форм комплексов для FeCl_3 , которое присутствует в ПММА в виде комплексов $[(\text{RH}\dots)\text{FeCl}_2^+], \text{FeCl}_4^-$

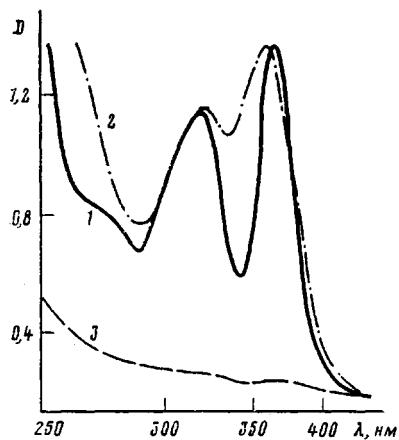


Рис. 1

Рис. 1. Спектр поглощения добавок в ПММА необлученном (1, 2) и облученном в течение 60 мин (3) при 77К в атмосфере гелия: 1 – $[Y]_0=0,05$ моль/кг; 2 – $[FeCl_3]_0=0,05$ моль/кг; 3 – $[Y]_0=0,05$ моль/кг, $\lambda=365$ нм

Рис. 2. Кинетические кривые изменения оптической плотности пленки ПММА с Y в ходе фотолиза в атмосфере гелия в координатах уравнения (3) (а) и (4) (б): 1 – $[Y]_0=0,14$ моль/кг, $\lambda=365$ нм, 293 К; 2 – $[Y]_0=0,05$ моль/кг, $\lambda=365$ нм, 77К; 3 – $[Y]_0=0,05$ моль/кг, $\lambda>390$ нм, 77К

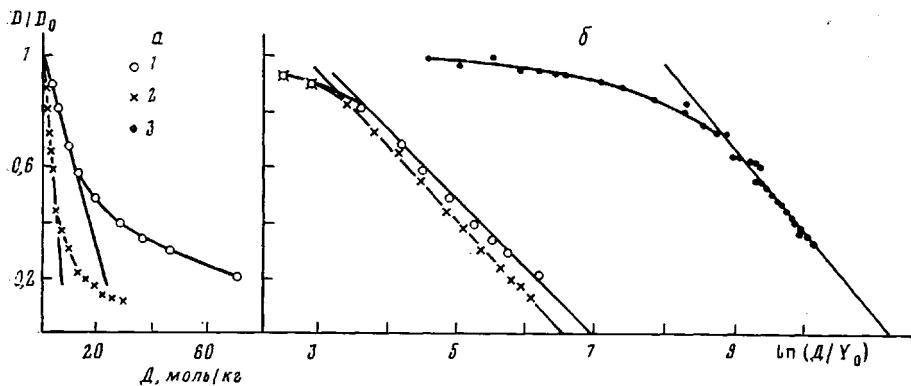


Рис. 2

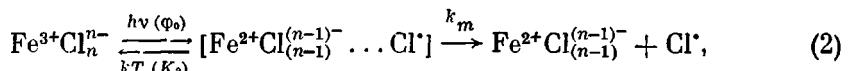
и Fe_2Cl_6 , имеющих отличные полосы поглощения с разными коэффициентами экстинкции, и единственной поглащающей формой $FeCl_4^-$ для Y. ПММА в этой области длин волн $\lambda \geq 280$ нм оптически прозрачен.

При облучении полимера светом с $\lambda \geq 313$ нм происходит фотовосстановление добавки, в результате которого оптическая плотность образца D уменьшается (рис. 1, кривая 3). За кинетикой выгорания добавки следили по уменьшению D при $\lambda_{\max}=365$ нм.

На рис. 2, а приведены кинетические кривые изменения D в пленке ПММА, содержащей Y и облученной светом $\lambda=365$ нм при 77 (кривая 1) и 293 К (кривая 2). Так же как и для пленок с $FeCl_3$, наблюдается уменьшение скорости фотовосстановления добавки, которое происходит значительно быстрее, чем требует уравнение

$$\frac{d[FeCl_4^-]}{dt} = \frac{\Phi_0 k_m}{(k_2 + k_m) l} I_0 (1 - 10^{-\epsilon [FeCl_4^-] l}) = \frac{\Phi_0 \beta}{l} I_{\text{погл}} = \frac{\Phi}{l} I_{\text{погл}}, \quad (1)$$

описывающее обычный фотохимический процесс типа



где Φ_0 – квантовый выход образования неустойчивого промежуточного состояния, k_2 – константа скорости миграции атомов хлора Cl^{\cdot} из клетки, которая из-за высокой активности Cl^{\cdot} осуществляется в основном по реакции с полимером $RH + Cl^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + HCl$; β – вероятность выхода атомов Cl из клетки, I_0 и $I_{\text{погл}}$ – интенсивность падающего и поглощенного света, $\Phi = \Phi_0 \beta$ – квантовый выход выгорания добавки, l – толщина образца в сантиметрах.

В работе [2] нами для описания таких закономерностей были использованы представления о кинетической неэквивалентности реакционных центров в полимерной матрице [5], которые заключаются в том, что из-за структурной неоднородности полимера в нем присутствует набор областей, в каждой из которых процессы идут с разными скоростями. А это приводит к наличию распределения по константам скоростей элементарных реакций. Согласно работе [2], на начальных стадиях фотовосстановление добавки подчиняется уравнениям (3)

$$\frac{D}{D_0} = 1 - \frac{(\Phi_{\max} - \Phi_{\min})}{\ln(\Phi_{\max}/\Phi_{\min})} \cdot \frac{\bar{D}}{[\text{FeCl}_4^-]_0} = 1 - \frac{\Phi_{\max} \bar{D}}{\Delta S [\text{FeCl}_4^-]_0} = 1 - \frac{\Phi \bar{D}}{[\text{FeCl}_4^-]_0}, \quad (3)$$

а на более глубоких стадиях соотношению

$$D/D_0 = -(S_1 + 1)/\Delta S - \ln(\bar{D}/[\text{FeCl}_4^-]_0)/\Delta S, \quad (4)$$

где \bar{D} — доза, т. е. количество квантов света, поглощенного 1 см³ образца к моменту времени t , определяемая из кинетической кривой изменения

Таблица 1

Величины квантовых выходов фотовосстановления FeCl_3 и $\text{FeCl}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и образование радикалов в ПММА *

ПММА (добавка) *	$[\text{Fe}^{3+}]$, моль/ кг	T, K	λ , нм	$\Phi \cdot 10^3$	$\bar{\Phi} \cdot 10^3$	$\Phi_{\min} \cdot 10^3$	$\Phi_{\max} \cdot 10^3$	ΔS	$[\text{R}_{\text{ст}}]$, моль/кг
I (FeCl_3)	0,14	77	365	3,4	3,4	0,5	10,0	2,9	—
II (FeCl_3)	0,08	77	365	3,4	2,7	0,4	8,0	2,9	—
I ($\text{R}^*, \text{FeCl}_3$)	0,14	77	365	1,3	1,3	0,2	3,8	2,9	0,060
II ($\text{R}^*, \text{FeCl}_3$)	0,08	77	365	1,7	1,3	0,24	3,5	2,7	0,040
I (Y)	0,05	77	365	6,0	5,7	0,6	20,0	3,5	—
I (Y, R*)	0,05	77	365	2,4	2,1	0,6	20,0	3,5	0,020
I (Y, R*)	0,03	77	365	4,0	4,0	0,4	13,0	3,4	0,014
II (FeCl_3)	0,20	293	365	4,2	4,3	0,2	20,0	4,5	—
II (FeCl_3)	0,02	293	365	4,4	3,9	0,2	20,0	4,5	—
I (Y)	0,14	293	365	5,0	5,4	0,3	22,0	4,3	—
I (FeCl_3)	0,14	77	313	8,2	7,6	1,2	22,0	3,0	—
II (FeCl_3)	0,08	77	313	9,6	8,6	1,6	22,0	2,6	—
II ($\text{R}^*, \text{FeCl}_3$)	0,08	77	313	4,2	4,1	0,9	10,0	2,5	0,060
I (Y)	0,05	77	313	20,0	17,0	1,7	58,0	3,5	—
I (Y, R*)	0,05	77	313	6,5	5,8	0,6	20,0	3,5	0,018
I (Y)	0,05	293	313	10,0	9,3	0,5	42,0	4,5	—
I (FeCl_3)	0,14	293	313	8,8	9,6	0,7	40,0	4,1	—
I (FeCl_3)	0,05	77	390	3,4	2,4	0,1	10,0	4,2	—
II ($\text{R}^*, \text{FeCl}_3$)	0,10	77	390	1,6	1,6	0,03	8,8	5,5	0,040
I (Y)	0,05	77	390	0,09	0,09	0,005	0,13	3,3	—
I (Y, R*)	0,05	77	390	0,04	0,04	0,0024	0,06	3,3	0,018

* Для образца ПММА (Y) и (R*) приведены кинетические параметры процессов выгорания Y и радикалообразования в присутствии добавок соответственно.

оптической плотности; ΔS — параметр, характеризующий ширину распределения величины Φ в полимере; $S_1 = \ln \Phi_{\min}$; Φ_{\max} , Φ , Φ_{\min} — максимальные, средние и минимальные значения квантового выхода фотовосстановления добавки. Полученные из аноморфоз кинетических кривых в координатах уравнений (3) и (4) величины квантовых выходов выгорания FeCl_3 и Y в ПММА, облученном светом разных длин волн при 77 и 293 K, приведены в табл. 1.

Из анализа табл. 1 следует, что величины средних квантовых выходов: изученных процессов Φ и $\bar{\Phi}$, определенные из начальных и конечных участков кинетических кривых, совпадают между собой, т. е. использование соотношений (3), (4) позволяет количественно описать «псевдогомогенный» процесс на начальной стадии и типичную твердофазную кинетику глубоких стадий. В пределах точности измерений значения Φ для обоих фотоинициаторов не зависят от концентрации добавки, увеличи-

ваются при уменьшении длины волны действующего света, слабо зависят от температуры, за исключением данных, полученных при облучении образцов светом $\lambda > 390$ нм при 77К для ПММА, содержащего Y, где наблюдается резкое уменьшение величины ϕ . Однако эти значения ϕ относятся к нижней границе истинных величин, так как при 77К оптический спектр Y сильно сужается, и облучение проводится в край полосы поглощения добавки. Скорее всего, введенное в расчет значение $(D_0)_{390}$ относится в основном не к иону FeCl_4^- , так как эта величина не менялась в ходе фотолиза, а значение D во всей области поглощения иона FeCl_4^- ($\lambda < 390$ нм) уменьшалось. Величина ϕ для Y в 2-3 больше, чем для FeCl_3 , что, по-видимому, связано с различным характером пластифицирующего

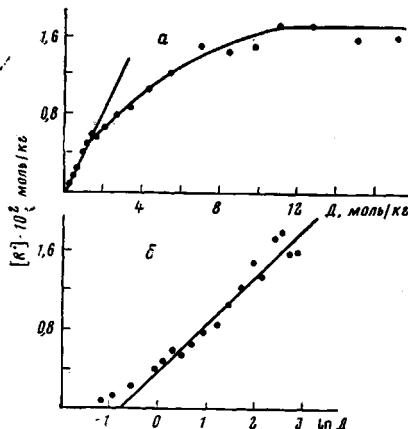


Рис. 3

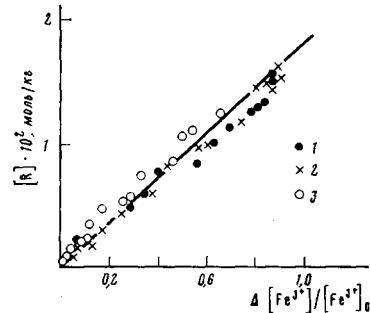


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика накопления радикалов в ПММА в координатах уравнения (5) (а) и (6) (б). $[Y]_0 = 0,03$ моль/кг, 77К, $\lambda = 365$ нм

Рис. 4. Зависимость концентрации радикалов от степени превращения добавки: $\lambda = 365$ (1), 313 (2), > 390 нм (3); $[Y]_0 = 0,05$ моль/кг, 77К

влияния обеих добавок на полимерную матрицу. Интересно заметить, что величины Φ_{\max} для Y приближаются к жидкофазным значениям [2].

Фотовосстановление Y в ПММА светом с $\lambda = 313$, 365 и 390 нм при 77К сопровождается образованием радикалов, которые по своим фотохимическим свойствам и спектрам ЭПР идентичны радикалам, наблюдавшимся в таких же условиях для FeCl_3 в ПММА [6]. При 313 и 365 нм сигнал ЭПР представляет собой суммарный спектр, обусловленный радикалами метиленовых групп $\sim \dot{\text{C}}\text{H} \sim (\text{R}_1')$ и метильных групп $\sim \dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_2)\text{C}(\text{COOCH}_3) \sim \sim (\text{R}_2')$ и $\sim \dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOCH}_2) \sim (\text{R}_3')$, а также радикалами $\sim \dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\dot{\text{C}}\text{O}) \sim (\text{R}_4')$ и $\sim \dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}(\text{R}_5')$. Под действием света $\lambda > 390$ нм образуются радикалы R_1' ; R_2' ; R_3' .

Кинетическая кривая накопления радикалов ПММА с добавками приведена на рис. 3, а. Вид ее типичен для процесса, характеризующегося распределением по квантовым выходам радикалов при выгорании добавки [2]. Кинетика процесса на начальной и конечной стадиях описывается уравнениями

$$[R']_n = \beta \phi D = \phi^* D \quad (5)$$

$$([R'] / [R']_{ct})_k = (S_2 + 1) / \Delta S + \ln (D / [R']_{ct} / \Delta S), \quad (6)$$

где $[R']_{ct}$ — предельная концентрация радикалов.

Величины квантового выхода образования радикалов, определенные из начального ϕ^* и конечного $\bar{\phi}^*$ участков кинетических кривых, совпадают для каждой длины волны ($\lambda = 313$, 365, 390 нм) (табл. 1). Вероятность образования радикалов в ПММА $\beta = \phi^*/\phi$ колеблется от 0,3 до 0,5 для двух инициаторов (FeCl_3 и Y). Интересно, что значения $[R']_{ct}$, полученные при облучении ПММА светом разных длин волн, составляют $\approx 0,5 [\text{FeCl}_4^-]$. Зависимость $[R_{ct}]$ от λ практически отсутствует. Из графика зависимости

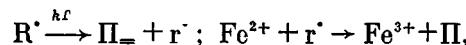
[R[·]] от степени превращения Y^l, приведенной на рис. 4 для разных длин волн, можно определить выход радикалов на один фотовосстановленный ион FeCl₄⁻, который составил 0,4±0,1 независимо от λ. То же наблюдается и для FeCl₃. Сам факт спрямления анаморфозы [R[·]] — степень превращения Y есть результат того, что в ходе процесса вероятность выхода радикалов остается постоянной, т. е. скорость их образования определяется только скоростью разделения пары [Fe²⁺+Cl_{n-1}⁽ⁿ⁻¹⁾⁻...Cl⁻], которая отражает реакционную способность полимерной матрицы. Кроме того, в системе отсутствуют процессы термической гибели радикалов. Заниженная величина β, по-видимому, связана с меньшей экспериментально определяемой методом ЭПР концентрацией R[·] по сравнению с фактической. Подобный эффект отмечался и в работе [7]. Он заключался в том, что концентрация радикалов, наблюдавшихся при облучении светом λ>330 нм замороженных метанольных растворов FeCl₃, составляет 30% от суммарной концентрации CH₂OH. Оставшиеся 70% радикалов матрицы, находящихся в некоторой пространственной области ($r \leq 14 \cdot 10^{-10}$ м) вблизи парамагнитного иона, не дают вклада в интенсивность сигнала ЭПР за счет малых времен спин-спиновой релаксации радикала.

Отметим, что для обоих фотоинициаторов величина β составляет 0,4±0,1. Это означает, что в случае FeCl₃ участие в фотовосстановлении принимают оба иона Fe³⁺ исходного комплекса [FeCl₂⁺...FeCl₄⁻], т. е. после поглощения света фотоактивным ионом FeCl₄⁻ и его фотовосстановления в возникающей в результате этого ионной паре [FeCl₂⁺...FeCl₃⁻] возможен быстрый электронный обмен между ионами Fe²⁺...Fe³⁺, приводящий к регенерации FeCl₄⁻



Как видно из табл. 1, фотовосстановление в ПМАА Y, содержащего единственную фотоактивную форму FeCl₄⁻, характеризуется также наличием распределения по величинам квантовых выходов процесса. Если в случае FeCl₃ появление распределения может быть связано и с несколькими поглощающими свет комплексами, то для Y оно однозначно обусловлено различием в реакционной способности полимерной матрицы в реакциях замещения.

При повышении температуры образцов ПММА с добавкой Y, фотолизованных при 77К, происходит постепенная гибель макрорадикалов и возрастание оптической плотности полос поглощения ионов FeCl₄⁻. Аналогичные явления наблюдались нами и для пленок ПММА, содержащих FeCl₃. Однако более детально эти процессы изучены на образцах с добавками Y. На рис. 5 приведена температурная зависимость предельной степени превращения радикалов [R[·]]_{ст}: [R[·]]₀ и ионов Fe²⁺ ([FeCl₄⁻]_{ст}: [FeCl₄⁻]_{пред}) при размораживании пленок ПММА, облученных светом λ>390 нм (a) и 365 нм (b) при 77К в атмосфере гелия. Из рисунка видно, что термическая гибель радикалов сопровождается симбатным возрастанием D образцов, что, по-видимому, связано с окислительно-восстановительными реакциями, протекающими в полимере согласно схеме



где Π — стабильные продукты.

Из анализа данных, приведенных на рис. 5, следует, что отношение ($\Delta[\text{R}^\cdot] : \Delta[\text{Fe}^{2+}]$) равно в среднем 0,3 для всех точек на кривых a и b. В этом дефиците, вероятно, оказывается то, что $\beta \approx 0,3 - 0,4$; $[\text{R}^\cdot]_0 \sim \sim (0,3 - 0,4) [\text{Y}]_0$, т. е. мы регистрируем только 30–40% образовавшихся радикалов, причем находящихся на расстояниях $r \geq 14 \cdot 10^{-10}$ м. Поскольку гибель радикалов начинается при 160К (существенно ниже T_c), а регистрируемые радикалы находятся на больших расстояниях, это, по-видимому, исключает непосредственное взаимодействие макрорадикалов R[·] с ионами Fe²⁺. Поэтому мы полагаем, что с ионами Fe²⁺ реагируют низкомолекулярные радикалы r[·], образующиеся в результате распада макрорадикалов.

Вероятно, следует исключить окисление Fe^{2+} молекулярным кислородом, растворенным в пленке, так как ее тщательно откачивали в вакууме ($P \approx 0,01$ Па) при 343К. Растворимость O_2 при $p=101325$ Па и 293К в ПММА составляет $\leq 0,001$ моль/кг [9, 10], в то время как концентрация инициатора $[Y]=0,05$ моль/кг, а при разогревании пленки $[\text{FeCl}_4^-] \approx 90\%$ от $[Y]$. Следовательно, для паблюдаемой регенерации инициатора необходимо по крайней мере 0,025 моль/кг растворенного O_2 .

Появление исходной поглощающей формы FeCl_4^- при взаимодействии ионов Fe^{2+} с радикалами свидетельствует о том, что вслед за переносом электрона с иона Fe^{2+} на радикал происходит взаимодействие образовавшейся частицы с HCl .



Гибель радикалов на ионах Fe^{2+} и появление FeCl_4^- при разогревании образцов при T_{const} описываются типичными ступенчатыми кривыми в

Таблица 2

Значения E и K_0 для процесса гибели радикалов при размораживании облученных пленок ПММА с фотоинициаторами

Добавка	Содержание добавки, моль/кг	λ , нм	T , К	T_0 , К	T_1 , К	$E_{\text{мин}}$, кДж/моль	$E_{\text{макс}}$, кДж/моль	K_0 , s^{-1}	Метод обработки
Y	0,03	365	183	235	137	25,3	42	$5 \cdot 10^7$	По R [*]
Y	0,05	390	173	232	123	27,0	50	$1 \cdot 10^{10}$	По R [*]
Y	0,05	390	173	236	103	22,0	50	$6 \cdot 10^9$	По значению D
FeCl_3	0,02	365	205	240	185	39,0	50	$1 \cdot 10^{10}$	По R [*]
FeCl_3	0,1	390	213	255	183	44,0	61	$2 \cdot 10^{12}$	По R [*]

рамках полихроматической кинетики. Обработка кинетических кривых и приведенных на рис. 5 данных в соответствии с уравнениями (9) и (10), предложенными в работах Лебедева [4] для определения кинетических параметров процесса гибели радикалов в твердых матрицах, позволила получить значения энергии активации E и предэкспоненциальных множителей K_0 , которые сведены в табл. 2.

$$\frac{[\text{R}^\cdot]}{[\text{R}^\cdot]_0} = \frac{E_{\text{макс}}}{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}} - \frac{RT}{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}} \ln(K_0 t) \quad (9)$$

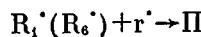
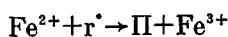
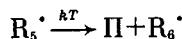
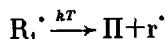
$$(E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}})/E_{\text{мин}} = (T_0 - T_1)/T_1, \quad (10)$$

где $[\text{R}^\cdot]_0$ — исходная концентрация радикалов при температуре опыта T , T_1 и T_0 — температура, при которой начинается гибель радикалов и при которой $[\text{R}^\cdot] = 0$ соответственно.

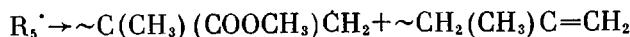
Обработка кинетических кривых регенерации ионов FeCl_4^- (изменение D) при разогревании образцов, фотолизованных при 77К светом с $\lambda > 390$ нм в рамках такой же модели, дала значения кинетических параметров ($E_{\text{макс}}$, $E_{\text{мин}}$, K_0), совпадающих в пределах точности определения с соответствующими величинами для гибели радикалов (табл. 2). Это совпадение свидетельствует о том, что основным процессом гибели радикалов является их взаимодействие с ионами Fe^{2+} и для регистрируемых и нерегистрируемых методом ЭПР радикалов эти процессы существенно не различаются. Из табл. 2 следует также, что кинетические параметры процесса не зависят от спектрального состава действующего света, т. е. структура образующихся в ходе фотолиза радикалов R_1^\cdot или R_5^\cdot не влияет на энергетику гибели радикалов.

После размораживания образцов до 293К количество образовавшихся ионов FeCl_4^- составляет 80—90% от исходной концентрации. По-видимому, 10—20% радикалов гибнут не в результате реакции с ионами Fe^{2+} , а при реакции друг с другом. Начиная с 163К, в спектре ЭПР появляются компоненты радикала растущей полимерной цепи

$\sim \text{CH}_2\text{C}(\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3) \sim (\text{R}_6^\cdot)$, который образуется при распаде радикала R_5^\cdot . Однако концентрация $[\text{R}_5^\cdot]$ невелика и явно ниже начальной концентрации $[\text{R}_6^\cdot]$. Это может быть связано с тем, что при сравнительно высоких температурах, когда содержание Fe^{2+} заметно уменьшилось, гибель радикалов происходит и на радикалах R_6^\cdot . Весь путь превращения свободных радикалов в ПММА с добавками ионов FeCl_4^- можно представить следующим образом:



Образование низкомолекулярных радикалов r^\cdot при распаде R_1^\cdot и распаде R_5^\cdot с появлением R_6^\cdot подтверждается увеличением оптической плотности в области 200 нм, обусловленной накоплением изолированных связей $>\text{C}-\text{C}<$ (рис. 6) по реакции



Таким образом, исследование фотовосстановления добавок Y в ПММА показало, что распределение по квантовым выходам процесса связано с

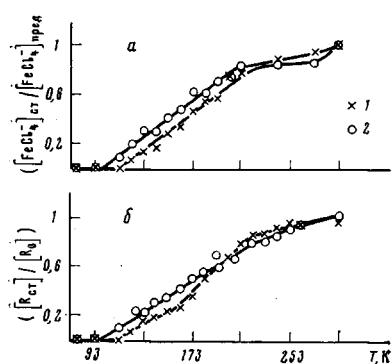


Рис. 5

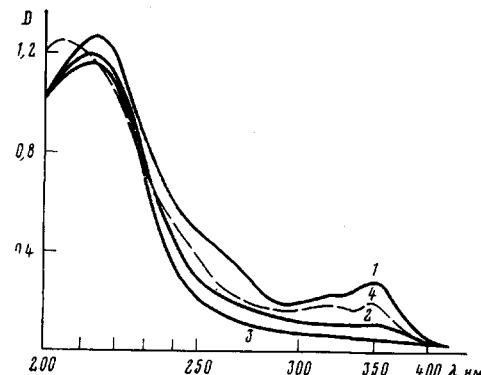


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость предельной степени превращения радикалов (1) и ионов Fe^{2+} (2) от температуры при размораживании ПММА: а – $[\text{Y}]_0=0,05$; $[\text{R}_0]=0,017$; $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,03$ моль/кг; $\lambda > 390$ нм; б – $[\text{Y}]_0=0,03$; $[\text{R}_0^\cdot]=0,009$; $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,02$ моль/кг; $\lambda = 365$ нм

Рис. 6. Изменение спектров поглощения пленки ПММА с добавкой FeCl_3 в процессе фотолиза в атмосфере гелия. Время облучения: 1 – 0, 2 – 15, 3 – 60 мин, 4 – образец 3 разморожен до 293К и записан при 77К. $\lambda=365$ нм, 77К, $[\text{FeCl}_3]_0=0,11$ моль/кг

кинетической неэквивалентностью полимерной матрицы, а не с различными формами хлоридных комплексов железа в полимере. При низких температурах обнаружено взаимодействие радикалов с ионами Fe^{2+} , приводящее к регенерации ионов FeCl_4^- . Определены кинетические параметры этого процесса. Показано, что в ходе фотолиза ионов FeCl_4^- при 77К методом ЭПР регистрируется лишь 30–40% общего количества образующихся радикалов. Нерегистрируемые радикалы обнаруживаются по способности регенерировать исходную форму FeCl_4^- при повышении температуры образца. Расхождение между наблюдаемой и истинной концентрацией радикалов объяснено наличием магнитного взаимодействия между радикалами и близко расположенным к ним парамагнитными ионами ($r < 14 \cdot 10^{-10}$ м).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцева Н. И., Покхолок Т. В., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 906.
2. Покхолок Т. В., Зайцева Н. И., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2049.
3. Покхолок Т. В., Зайцева Н. И., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 196.
4. Михайлова А. И., Большаков А. И., Лебедев Я. С., Гольданский В. И. Физика твердого тела, 1972, т. 14, № 4, с. 1172.
5. Карпухин О. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1119.
6. Давыдов Е. Я., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1504.
7. Дзюба С. А., Райцимлинг А. М., Цветков Ю. Д. Теорет. и эксперим. химия, 1978, т. 14, № 2, с. 201.
8. Носонович А. А., Ильюшонок В. А., Кучмий С. Я., Крюков А. И. Укр. химич. ж., 1978, т. 44, № 7, с. 708.
9. Рейтлингер С. А. В кн.: Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 66.
10. In Diffusion in Polymer. / Ed. I. Park, London: Academic Press, 1978, p. 47.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.XI.1980

COMPARATIVE KINETIC DESCRIPTION OF THE PHOTOREDUCTION OF IRON CHLORIDE AND TETRAETHYL AMMONIUM TETRACHLOROFERRATE ADDITIVES IN SOLID POLYMETHYL METHACRYLATE

Pokholok T. V., Zaitseva N. I., Pariitskii G. B.,
Topptygin D. Ya.

Summary

The kinetics of the photoreduction of iron chloride and tetraethyl ammonium tetrachloroferrate additives in solid PMMA at 77 and 293K under the action of light with the wave length 313, 365 and 390 nm has been comparatively studied. The relation of quantum yields distribution with the kinetic non-equivalence of the polymer matrix but not with various forms of iron chloride complexes in the polymer was shown. At low temperatures the interaction of radicals with Fe^{2+} resulting in the regeneration of FeCl_4^- ions was found. The kinetic parameters of this process were determined. When the additive is eliminated at 77K only 30-40% of radical products can be registered by ESR method. The non-registered radicals were detected by their capacity to regenerate the initial FeCl_4^- form at enhancing of the sample temperature. The discrepancy between observed and real radical concentrations was explained by the magnetic interaction between radicals and nearly disposed paramagnetic ions.