

УДК 541(24+64)

**СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ИНИЦИИРОВАННЫЕ
ФОТОАКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ**

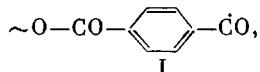
Давыдов Е. Я., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.

Методом ЭПР исследованы закономерности превращения макрорадикалов ПЭТФ, образующихся при фоторазложении добавок перекиси бензоила и хлорного железа при 77 К. В результате ряда фотохимических и термических реакций радикалов происходит деструкция и спшивание макромолекул. Разрыв макроцепей обусловлен фотодиссоциацией образующихся в первичном акте радикалов. Реакции присоединения радикалов к фенильным кольцам вызывают спшивание макромолекул. Узлы спивок являются центрами стабилизации радикалов при повышенных температурах.

В процессе старения ПЭТФ по свободнорадикальному механизму происходит как деструкция макромолекул, так и образование спивок [1, 2]. Несмотря на имеющиеся в литературе данные, механизм свободнорадикального превращения этого полимера требует дальнейшего изучения. Настоящая работа посвящена исследованию методом ЭПР природы свободных радикалов, ответственных за деструкцию и спшивание ПЭТФ в процессе, инициированном фоторазложением перекиси бензоила (ПБ) и хлорного железа.

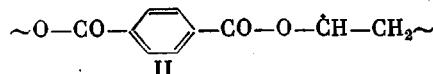
Опыты проводили на пленках ПЭТФ промышленного изготовления толщиной ~20 мкм. Добавки ПБ (3%) и FeCl_3 (1%) вводили в пленки набуханием из растворов в хлористом метилене. Для выяснения механизма фотопревращения макрорадикалов ПЭТФ были проведены опыты по фотолизу этилбензоата с добавкой FeCl_3 (1%), нанесенного на поверхность силикагеля. Образцы облучали в кварцевых ампулах фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-100 при 77 К в атмосфере Не. Регистрацию спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре типа РА-100.

При облучении пленок светом, поглощаемым добавками, происходит фотовосстановление FeCl_3 и фотораспад ПБ с образованием соответственно атомов Cl и фенильных радикалов, способных при низких температурах в реакциях с полимером генерировать макрорадикалы. На рис. 1, а приведен спектр ЭПР, полученный при фотолизе пленок ПЭТФ с добавкой FeCl_3 светом с $\lambda > 370$ нм при 77 К. Он представляет собой слаборазрешенный многокомпонентный сигнал с общим расщеплением ~8 мТ. Если облучение тех же пленок проводить более коротковолновым светом с $\lambda > 300$ нм, то вид спектра существенно меняется (рис. 1, б). В этом случае спектр ЭПР представляет собой в основном синглетный сигнал с $\Delta H_{\text{v}} \sim 1,5$ мТ, g -фактор которого меньше g -фактора свободного электрона. По краям синглета наблюдается малоинтенсивный сигнал с неразрешенной СТС. Аналогичный спектр ЭПР регистрируется при облучении светом с $\lambda > 300$ нм пленок ПЭТФ с добавкой ПБ. По своим параметрам синглетный сигнал соответствует радикалам ацильного типа

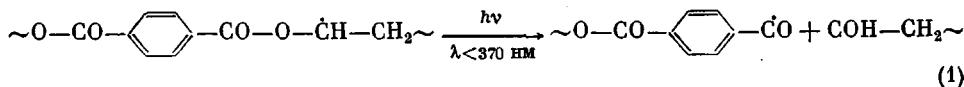


образующимся при разрыве макроцепи ПЭТФ. Ароматические ацильные радикалы типа I, как следует из лит. данных [3], не чувствительны к видимому и ближнему УФ-свету. Поэтому они стабилизируются при облучении образцов светом с $\lambda > 300$ нм. Многокомпонентный слаборазрешенный спектр ЭПР, регистрируемый в ПЭТФ в FeCl_3 при фотолизе более длинно-

волновым светом с $\lambda > 370$ нм (рис. 1, a), следует приписать макрорадикалам



Радикалы типа II чувствительны к действию света с $\lambda < 370$ нм [4] и могут диссоциировать с распадом сложноэфирной группы



Слабое разрешение не позволяет выделить отдельные компоненты спектра ЭПР, приписываемого нами радикалам II. Общая его ширина

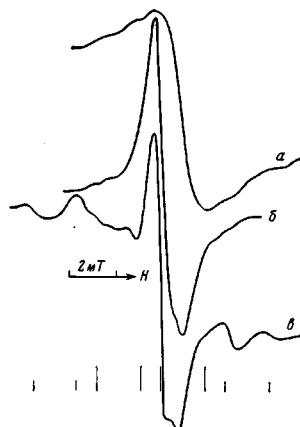


Рис. 1

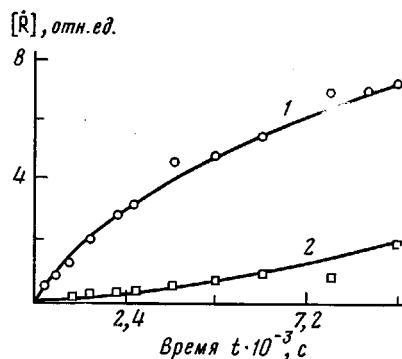
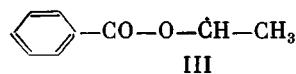


Рис. 2

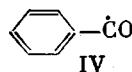
Рис. 1. Спектры ЭПР облученных при 77 К ПЭТФ с FeCl_3 , $\lambda > 370$ (a) и > 300 нм (b), и этилбензоата с FeCl_3 на SiO_2 , $\lambda > 370$ нм (c)

Рис. 2. Кинетические кривые накопления радикалов III (1) и IV (2) при фотолизе этилбензоата с FeCl_3 на SiO_2 ($\lambda > 370$ нм, 77 К)

~ 8 мТ соответствует общей ширине спектра радикалов II, регистрируемых в γ -облученном ПЭТФ [5]. Для проверки предположенного механизма фотодиссоциации радикалов II по реакции (1) мы исследовали фотолиз этилбензоата с добавкой FeCl_3 , нанесенных на поверхность силикагеля. Этилбензоат выбрали в качестве низкомолекулярного аналога мономерного звена ПЭТФ. В этом случае при облучении образцов светом с $\lambda > 370$ нм при 77 К был зарегистрирован достаточно хорошо разрешенный спектр (рис. 1, c), который можно представить в виде восьмикомпонентного сигнала радикалов

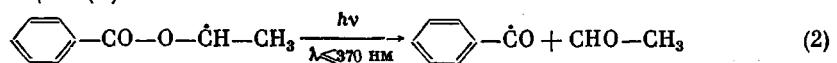


с константами сверхтонкого взаимодействия $a_{\text{H}}^{\text{CH}} \sim 2,6$ мТ, $a_{\text{H}}^{\text{CH}} \sim 1,9$ мТ, на центральную часть которого накладывается синглетный сигнал радикалов



$\Delta H_{\text{H}} \sim 1,5$ мТ, $g < g_e$. Доля сигнала радикалов IV в суммарном спектре значительно возрастает при фотолизе образцов более коротковолновым светом ($\lambda < 370$ нм), а доля сигнала радикалов III уменьшается. Из приведенных на рис. 2 кинетических кривых видно, что накопление радикалов III про-

исходит с уменьшающейся скоростью, в то время как скорость накопления радикалов IV возрастает. Эти данные показывают, что при инициированном FeCl_3 фотолизе этилбензоата радикалы IV образуются в результате фотодиссоциации их предшественников радикалов III по реакции, аналогичной реакции (1) в ПЭТФ



Таким образом, активные атомы хлора и фенильные радикалы, образующиеся в первичном акте фотопревращения добавок FeCl_3 и ПБ, реагируют с ПЭТФ с образованием макрорадикалов II. По-видимому, и другие достаточно активные в реакциях отрыва атома водорода радикалы, например OH , образующиеся при фотоокислении, способны генерировать в

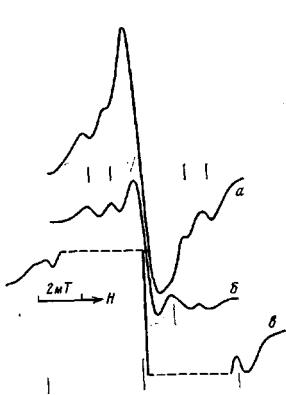


Рис. 3

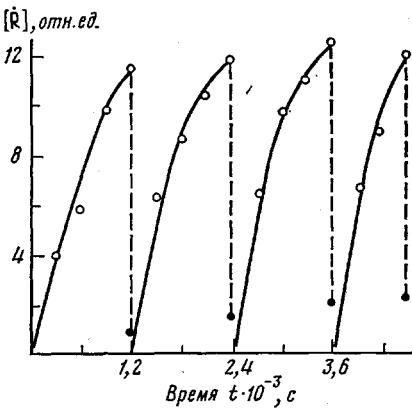


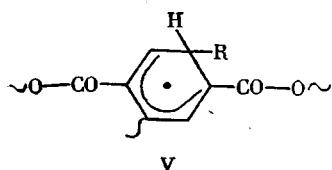
Рис. 4

Рис. 3. Спектры ЭПР облученных при 77 K светом с $\lambda > 300$ нм пленок ПЭТФ с ПБ после разогревания в течение 1 мин при 295 K (a), раствора ПЭТФ с FeCl_3 в конц. H_2SO_4 после разогревания в течение 40 с при 295 K (b) и пленок ПЭТФ с FeCl_3 (c)

Рис. 4. Изменение концентрации радикалов в ходе периодического фотолиза ПЭТФ с ПБ при 77 K ($\lambda > 300$ нм, разогревание в течение 1 мин при 295 K)

ПЭТФ радикалы II. Фотодиссоциация радикалов II при низких температурах приводит к деструкции макромолекул ПЭТФ.

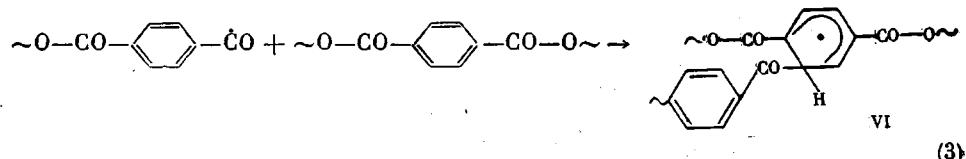
Если разморозить пленки ПЭТФ с добавками ПБ, облученные при 77 K светом с $\lambda > 300$ нм, до 295 K, то сигнал ацильных радикалов I исчезает и регистрируется спектр ЭПР, показанный на рис. 3, a. В этом спектре можно выделить два сигнала: центральный синглет с $\Delta H_{1/2} \sim 0,9$ мТ и четырехкомпонентный сигнал — дублет с расстоянием между компонентами $\sim 4,5$ мТ, каждая из которых расщеплена на дублет с $\Delta H \sim 1$ мТ. Параметры сверхтонкого расщепления четырехкомпонентного сигнала типичны для спектров радикалов циклогексадиенильного типа [6]. В ПЭТФ циклогексадиенильным радикалам с таким спектром ЭПР должна соответствовать структура, в которой неспаренный электрон локализован на фенильных колцах, являющихся узлами спивок макромолекул, например



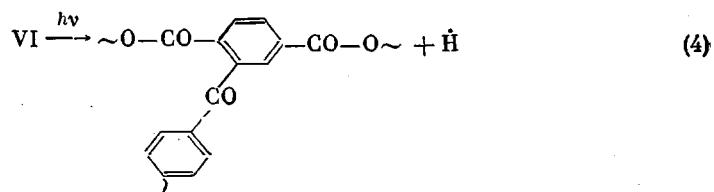
В пользу такого предположения говорит достаточно высокая термическая стабильность этих радикалов. Присоединившимся к фенильному кольцу радикалом R может быть либо концевой макрорадикал I, либо другой макрорадикал циклогексадиенильного типа. Четырехкомпонентный спектр

радикала V обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с одним β -протоном и одним орто-протоном кольца.

Для объяснения механизма образования радикалов V следует предположить, что радикалы I, являющиеся основными при низкотемпературном фотолизе ПЭТФ с добавками (рис. 1, б), способны присоединяться к фенильным кольцам ПЭТФ

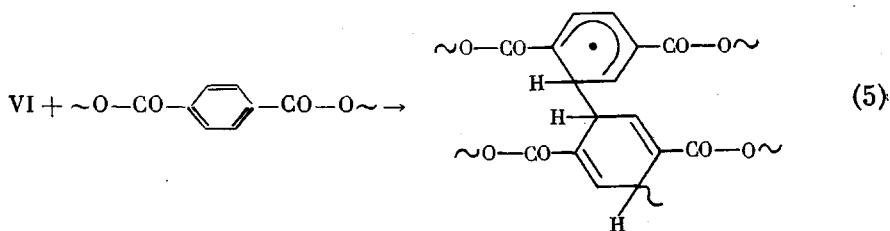


Радикалы «прилипания» типа VI, как следует из лит. данных [7], под действием видимого и УФ-света могут распадаться с отщеплением атома водорода

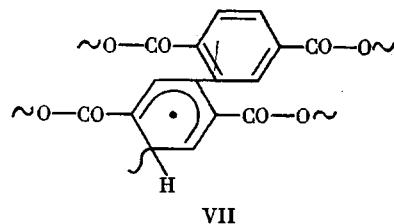


В ходе последовательных термической и фотохимической реакций (3) и (4) при 77 К образуются спивки, которые и являются центрами стабилизации регистрируемых при высоких температурах циклогексадиенильных радикалов V.

При $T > 77$ К радикалы V могут образоваться непосредственно в результате «прилипания» к узлам спивок макрорадикалов I. Для протекания такой реакции необходима, по-видимому, достаточная сегментальная подвижность макроцепей. Возможен и другой «эстафетный» механизм движения свободной валентности к узлу спивки по реакции присоединения радикалов VI к фенильным кольцам соседних макромолекул



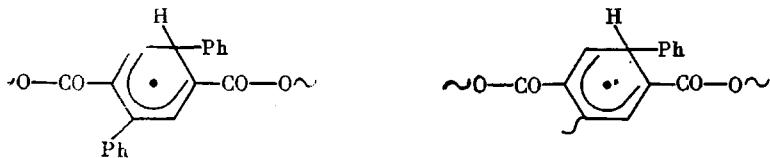
Кроме радикалов циклогексадиенильного типа V в ПЭТФ с добавкой ПБ при 295 К, как было отмечено выше, регистрируются радикалы с синглетным спектром ЭПР (рис. 3, а). Вид спектра, а также высокая термическая стабильность позволяют отнести их к радикалам полиенового типа. Образование этих радикалов, вероятно, также связано с процессом спивания макромолекул, например по реакции (5). При этом возможно образование полиеновых макрорадикалов следующей структуры:



Макрорадикалы V и VII регистрируются также при повышенных температурах и в пленках ПЭТФ с добавкой FeCl_3 , облученных светом с

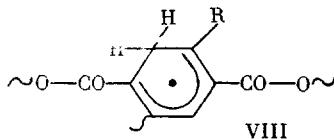
$\lambda > 300$ нм при 77 К. Однако в этих образцах разрешенность спектров меньше, чем в ПЭТФ с ПБ. Это может быть связано с присутствием paramagnитных ионов Fe^{3+} , уширяющих спектральные линии. Гораздо более разрешенные сигналы радикалов V и VII были получены при фотолизе замороженных 20%-ных растворов ПЭТФ в концентрированной серной кислоте с добавкой $FeCl_3$. По сравнению с пленками растворы были более разбавленными по отношению к ионам Fe^{3+} , что, видимо, и обусловило эффект увеличения разрешения спектров ЭПР. Так же как и в пленках, основными радикалами при облучении таких растворов при 77 К светом с $\lambda > 300$ нм являются радикалы I. После гибели радикалов I при размораживании образца в течение 40 с при комнатной температуре получен спектр, содержащий сигналы радикалов V и VII (рис. 3, б).

Следует отметить, что четырехкомпонентный спектр ЭПР, приписываемый нами макрорадикалам V, в принципе, мог бы наблюдаться в ПЭТФ с ПБ и для радикалов «прилипания» фенильных радикалов инициатора к фенильным кольцам полимера, например



Однако такое предположение кажется нам менее вероятным в связи с тем, что в ПЭТФ с добавкой $FeCl_3$ мы регистрируем спектр ЭПР с такими же параметрами. Аналогичные циклогексадиенильные радикалы «прилипания» атомов хлора к фенильным кольцам должны иметь другой спектр ЭПР за счет сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами атомов Cl. По-видимому, и в том и другом случае актом инициирования свободнорадикальных превращений в ПЭТФ является реакция отрыва атомов водорода радикалами инициаторов с образованием радикалов II. Дальнейшие пути превращения этих макрорадикалов, по нашему мнению, качественно однотипны и не зависят от природы фотоинициирующей добавки.

Атомы водорода, образование которых мы предполагаем (реакция (4)), могут мигрировать в пленках ПЭТФ при фотолизе в результате «прилипания» к фенильным кольцам и отщепления по реакциям, аналогичным (3) и (4). Миграция атомов водорода по такому механизму может приводить к движению свободной валентности к узлам спивок с образованием радикалов V уже при 77 К. В спектрах ЭПР, фотолизованных при 77 К пленок ПЭТФ с $FeCl_3$ и ПБ, которые были записаны при большом усилении, по краям интенсивного сигнала радикалов I видны две уширенные линии с расстоянием ~ 9 мТ (рис. 3, в). Величина сверхтонкого расщепления дает возможность предположить, что эти линии являются крайними компонентами триплетного спектра радикалов циклогексадиенильного типа



($a_{H}^{CH_2} \sim 4,5$ мГ), которые могут образоваться в результате фотоизомеризации радикалов V [7]. Из-за большого уширения расщепление спектральных компонент на *para*-протоне четко не проявляется.

Было установлено, что доля сигнала радикалов VIII в суммарном спектре ЭПР возрастает при фотолизе образцов более коротковолновым светом. Так, при облучении ПЭТФ с $FeCl_3$ светом с $\lambda > 300$ нм радикалы VIII составляют $\sim 4\%$, а с $\lambda > 280$ нм $\sim 9\%$ от общего количества радикалов. Этот факт может служить подтверждением нашего предположения

о фотохимическом механизме образования радикалов VIII при фотоизомеризации радикалов V. Возможно, что радикалы VIII, стабилизированные в узлах спивок, менее чувствительны к свету, чем другие радикалы «прилипания» атомов H к фенильным кольцам, и поэтому регистрируются методом ЭПР.

Качественным подтверждением механизма свободнорадикальных превращений, приводящих к спиванию макромолекул ПЭТФ (реакции (3)–(5)), служат результаты опыта, в ходе которого периодически фотолизовали пленки с добавкой ПБ при 77 K светом с $\lambda > 300$ нм, а затем размораживали при 295 K в течение 1 мин (рис. 4). В каждом акте фотолиза накапливали примерно одинаковую концентрацию радикалов (в основном радикалы I). После размораживания образца оставались термически стабильные радикалы V и VII, которые затем полностью отжигали прогреванием пленок при 330 K. Вышеприведенные данные ЭПР указывают на то, что радикалы V и VII образуются в узлах спивок макромолекул. Если реакции (3)–(5), приводящие к спиванию, действительно имеют место, то в процессе периодического фотолиза и последующего размораживания образца концентрация спивок должна возрастать. В связи с этим наблюдающееся в опыте увеличение концентрации термически стабильных радикалов V и VII может служить косвенным подтверждением предложенных свободнорадикальных реакций.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о многообразии процесса свободнорадикального превращения ПЭТФ при генерировании в полимере радикалов типа II. Целый ряд фотохимических и термических реакций может одновременно приводить и к деструкции, и к спиванию макроцепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marcotte F. B., Campbell D., Cleaveland J. A. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 3, p. 481.
2. Мошковский Н. С., Пасальский Б. К., Лавренович Я. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2011.
3. Noda S., Fueki K., Kuri Z. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 7, p. 3287.
4. Давыдов Е. Я., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1504.
5. Rogowski R. S. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 10, p. 1911.
6. Бажин Н. М., Счастнев П. В., Жидомиров Г. М., Бубнов Н. Н., Воеводский В. В. Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 6, с. 999.
7. Бажин Н. М. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 3, с. 532.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2.VIII.1981

FREE-RADICAL TRANSFORMATIONS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE INITIATED BY PHOTOACTIVE ADDITIVES

Davydov Ye. Ya., Pariiskii G. B., Toptygin D. Ya.

Summary

The regularities of the transformations of PETP macroradicals being formed during the photodegradation of benzoyl peroxide and iron chloride additives at 77 K have been studied by ESR method. As a result of some photochemical and thermal reactions of radicals the degradation and crosslinking of macromolecules take place. The rupture of macrochains occurs due to the photodissociation of radicals being formed in the primary act. The reactions of addition of radicals to phenyl rings result in crosslinking of macromolecules. The crosslinks are the centres of stabilization of radicals at elevated temperatures.