

УДК 541(14+64):542.943

**ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ФОТООКИСЛЕНИЯ
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ФОТОИНИЦИATOROV**

Марголин А. Л., Кордонский Л. Э., Македонов Ю. В.,
Шляпинтох В. Я.

В условиях длинных цепей окисления изучена кинетика гибели пероксидных радикалов ПП РО₂, образуемых в результате фотопревращения инициаторов. Обнаружены новые специфически твердофазные эффекты: зависимость значений констант скорости квадратичной гибели РО₂ от продолжительности облучения, начальной концентрации радикалов и расстояния между ними. Установлен общий при использовании разных фотоинициаторов кинетический закон гибели радикалов, не позволяющий рассматривать обрыв цепей как реакцию второго порядка. Полученные результаты объяснены на основе представлений о неоднородном протекании реакции по объему полимера.

Фотоинициирование в ПП остается малоизученным, несмотря на большое количество работ, суммированных в недавнем обзоре [1]. Имеющиеся представления о действии фотоинициаторов в полимере основаны главным образом на представлениях жидкофазной кинетики и не учитывают специфики твердой фазы. В жидкой фазе скорость реакции инициированного фотоокисления

$$w = (k_{\pi}/k_r)^{1/2} [\text{PH}] w_{\pi}^{1/2} \quad (1)$$

для заданного значения скорости w_{π} полностью определяется свойствами окисляемого вещества и не зависит от природы фотоинициатора. По аналогии с жидкофазной реакцией предполагают, что и в твердом полимере скорость фотоокисления, т. е. эффективность фотоинициатора, определяется только скоростью генерирования радикалов: количеством света, которое поглощает фотоинициатор, квантовым выходом его фотопревращения и вероятностью выхода радикалов из клетки [2]. В связи с этим в литературе основное внимание уделяют выявлению количественных различий в скоростях фотоинициирования в жидкой и твердой фазе. Так, выявлено существенное уменьшение выхода радикалов из клетки при фотораспаде гидропероксида в твердом ПП [3].

Цель данной работы — показать ряд дополнительных факторов, которые могут влиять на эффективность фотоинициаторов в твердом полимере.

Изотактический ПП марки «Моплен» очищали переосаждением этанолом из раствора в хлорбензоле в инертной атмосфере. Прозрачные пленки ПП толщиной 50–100 мкм готовили прессованием при 190° в течение 3 мин при давлении 180–200 атм с последующим быстрым охлаждением холодной водой. Кроме неокисленного ПП использовали окисленный, полученный автоокислением пленок ПП при 130° до концентрации гидропероксида [РООН]=0,1 моль/кг. Фотоинициаторы очищали трехкратной перекристаллизацией из раствора и вводили в пленки ПП диффузией из раствора добавки в смеси этанола с водой (1:1 по объему) при 70°. После введения добавки пленки промывали, высушивали в темноте при комнатной температуре с последующей сушкой в вакууме (менее 1·10⁻³ мм рт. ст.) Концентрацию добавок в пленках определяли спектрофотометрически. Коэффициенты диффузии добавок в ПП определяли стандартным методом [4] из кинетических кривых сорбции и десорбции добавок пленками известной толщины. Пленки облучали в резонаторе ЭПР-спектрометра фокусированным светом лампы ДРИ-1000, проходящим через светофильтр БС-3, который пропускает свет с длиной волны более 270 нм. Концентрацию пероксидных радикалов РО₂ в ПП определяли на спектрометре ЭПР-В (ИХФ АН СССР) при 25° интегрированием спектров ЭПР, либо по амплитуде сигнала в режиме

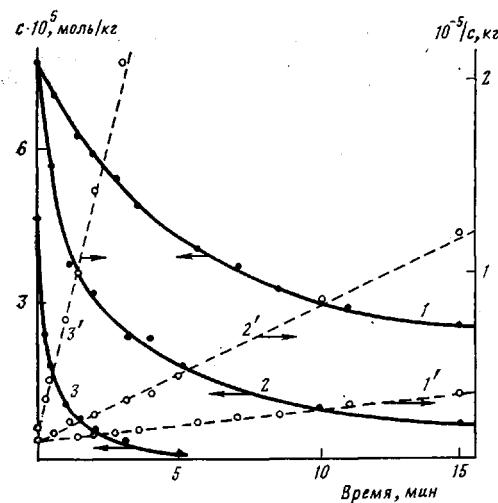


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые гибели перекисных радикалов ПП на воздухе при 25° с использованием в качестве фотоинициаторов ДФЭГП (1, 1'), ТХМФ (2, 2') и БФ (3, 3')

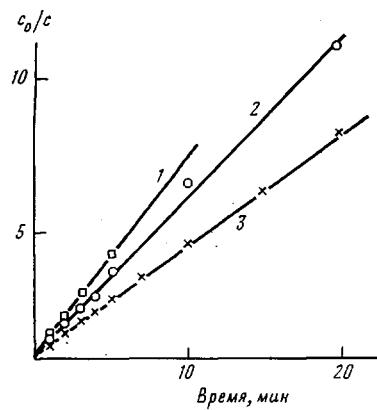


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика гибели пероксидных радикалов в ПП с добавкой 0,15 моль/кг ТХМФ после 6 (1), 20 (2) и 480 с облучения (3) при начальных концентрациях $c_0 \cdot 10^4 = 0,9$ (1); 2,4 (2) и 9,6 моль/кг (3)

непрерывной регистрации путем установления магнитного поля в максимуме СВЧ-поглощения перекисного радикала [5]. Концентрации добавок и радикалов определяли в расчете на аморфную фазу ПП. Погрешность измерений составляла 10–20%.

Эффективность фотоинициаторов. На рис. 1 приведены кинетические кривые гибели пероксидных радикалов ПП, накопленных до примерно одинаковой концентрации при использовании в качестве фотоинициаторов дифенилэтилгидропероксида (ДФЭГП), 1,4-трихлорметилфенилена (ТХМФ) и бензофенона (БФ). Анаморфозы этих кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка представляют собой прямые линии. Из данных рис. 1 было найдено, что при примерно одинаковых начальных концентрациях пероксидных радикалов константы скорости их гибели различаются в ~30 раз от $k_r = 40$ кг/моль·с в случае ДФЭГП до $k_r = 1100$ кг/моль·с в случае БФ. Ранее было показано, что константа скорости продолжения цепей окисления ПП не зависит в пределах погрешности опыта от способа фотоиницирования [6]. Поскольку радикалы PO_2 , генерированные фотопревращением ДФЭГП, значительно более долгоживущие, чем PO_2 , генерированные фотопревращением БФ, за время своей жизни они участвуют в большем числе актов продолжения цепей окисления ПП. Поэтому можно сделать вывод о том, что эффективность фотоинициаторов в ПП определяется не только их способностью генерировать радикалы, но и константой скорости гибели образующихся пероксидных радикалов; при равных скоростях фотоиницирования более высокой эффективностью обладает фотоинициатор, генерирующий более долгоживущие радикалы.

Кинетический закон гибели радикалов. Для выявления причин образования пероксидных радикалов с сильно различающимися константами скорости квадратичной гибели была исследована кинетика гибели радикалов. На рис. 2 приведены данные о кинетике гибели PO_2 , накопленных фотопревращением ТХМФ. Начальную концентрацию радикалов c_0 изменили в 10 раз путем изменения времени облучения до выхода радикалов на стационар при постоянной интенсивности света и постоянной концентрации ТХМФ. Вплоть до глубоких степеней превращения радикалов анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка представляют собой прямые линии. Однако при изменении c_0 в 10 раз время жизни радикалов изменяется всего в 1,5–2 раза, тогда

Кинетические параметры гибели пероксидных радикалов ПП (воздух, 25°)

Фотоинициатор	c , моль/кг	l_0 , нм	$c_0 \cdot 10^4$, моль/кг	k_r , кг/моль·с	τ , с
ПБ	0,01	0,5–0,8	0,5	1100	20
БФ	0,02	0,5–0,8	0,3–0,6	970–1400	18–33
ТХМФ	0,15	1–3	0,9–9,6	5–105	80–180
ДФЭГП	0,02	1–2	0,2–0,9	40–300	270
РООН	0,10	1–2	2,4–7,8	3–32	140–200

как в случае реакции второго порядка, для которой

$$c_0/c = 1 + k_r c_0 t, \quad (2)$$

оно должно меняться в 10 раз. Можно считать поэтому, что время жизни радикалов τ не зависит от c_0 . Тогда мы будем иметь следующее выражение для кинетики гибели радикалов:

$$c_0/c = 1 + t/\tau, \quad (3)$$

где $\tau \approx \text{const}$.

Кинетическое уравнение гибели радикалов, аналогичное уравнению (3), было найдено и при использовании в качестве фотоинициаторов перекиси бензоила (ПБ), гидропероксида ПП (РООН), БФ и ДФЭГП. Измеренные значения τ для разных фотоинициаторов приведены в таблице. Таким образом, кинетика гибели пероксидных радикалов ПП в условиях опытов отличается от кинетики реакции второго порядка.

Кинетика негомогенной реакции. Полученные кинетические закономерности можно объяснить, если учесть, что в твердом полимере в силу его структурно-физической неоднородности реагенты могут быть неравномерно распределены по объему, а реакционная способность реагента может зависеть от области, где он локализован [7]. В этом случае наблюдаемый кинетический закон реакции определяется не кинетикой реакции в каждой зоне, а функцией распределения реагентов по зонам [8]. Для таких реакций имеются случаи, когда выполняется кинетическое уравнение типа $(c_0/c)^n = 1 + t/\tau$, где $n=1-2$, а реакция в каждой зоне имеет заведомо первый порядок по концентрации (например, окисление в полимерных матрицах ароматических соединений синглетным кислородом [9]). Причина этого — «колоколообразная» функция распределения реагентов по константам скорости k с максимумом при $k=1/\tau$ [9].

Для оценки функции распределения радикалов по константам скорости реакции k (или по энергиям активации реакции E) используем метод, основанный на аппроксимации кинетического закона реакции в каждой зоне функцией Хевисайда [7]. Функция распределения $\rho(E)$ находится тогда дифференцированием кинетической кривой, данной уравнением (3)

$$\rho(E) = \exp[(E - E_{\phi})/RT] \{1 + \exp[(E - E_{\phi})/RT]\}^{-2}/RT, \quad (4)$$

где E_{ϕ} — наиболее вероятная энергия активации реакции, соответствующая константе скорости $k=1/\tau$.

На рис. 3 приведены результаты расчета функции $\rho(E)$ при разных временах облучения. При увеличении времени облучения по мере достижения стационарной концентрации радикалов происходит увеличение E_{ϕ} и соответственно увеличивается доля радикалов с низкой реакционной способностью. Это связано с тем, что установление стационарной концентрации радикалов в зонах с низкой реакционной способностью требует больше времени, чем в зонах с высокой реакционной способностью.

Причиной неоднородного протекания реакции может быть неоднородное распределение добавок фотоинициатора по объему полимера. Возможность неравномерного распределения добавок в ПП известна. Так, люминесценция фенил- β -нафтиламина в ПП сильно тушится 2-окси-4-октоксибензофеноном уже при очень малых концентрациях тушителя, что возможно лишь при неравномерном распределении добавок [10].

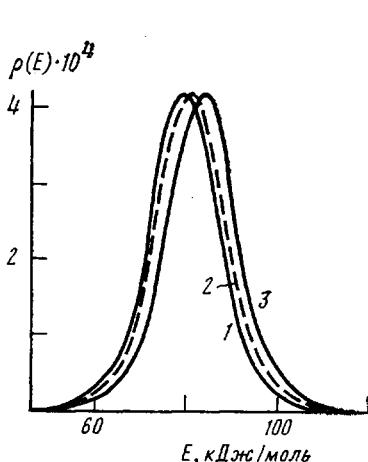


Рис. 3

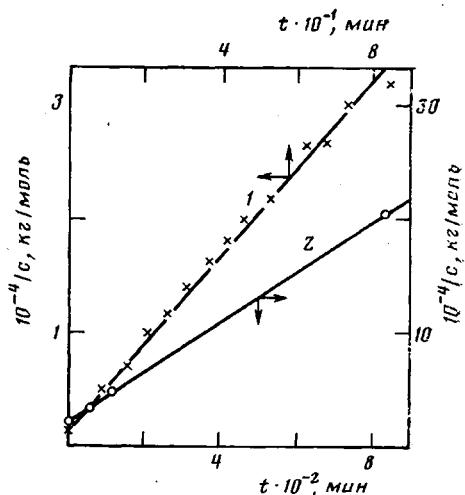
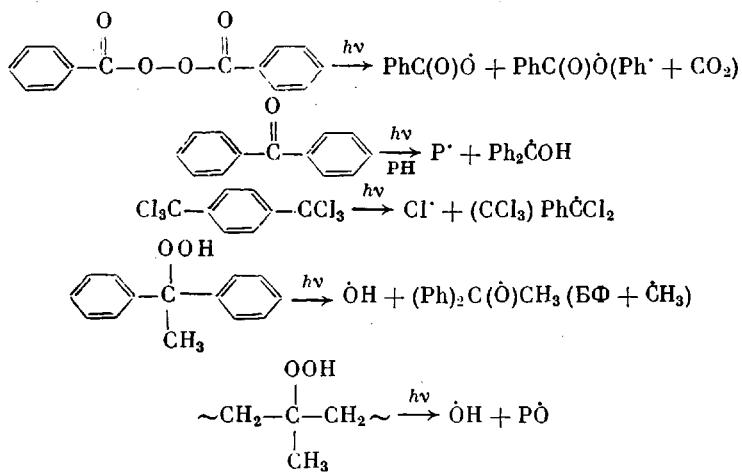


Рис. 4

Рис. 3. Функции распределения пероксидных радикалов по энергиям активации реакции гибели для описания кинетики гибели радикалов в ПП с добавкой ТХМФ после 6 (1), 20 (2) и 480 с облучения (3)

Рис. 4. Кинетика гибели пероксидных радикалов на воздухе при 25° после 70 мин облучения в вакууме при 25° (1) и после 100 с облучения на воздухе при 60° (2)

Реакции фотоприведения и роль легкого радикала. При фотоприведении использованных фотоинициаторов в первичной клетке образуются два радикала по реакциям



Время жизни радикалов в первичной клетке можно оценить из соотношения $\tau_{\text{кл}} = x^2/6D$, где $x = 3 \cdot 10^{-8}$ см (размер клетки); D — сумма коэффициентов диффузии двух первичных радикалов [7]. Измеренные нами коэффициенты диффузии БФ, ПБ, ТХМФ и ДФЭГП в ПП при 25° составляют величину порядка $4 \cdot 10^{-11}$ см²/с; для атомов хлора и радикалов OH можно принять такой же коэффициент диффузии, как и для O₂ ($2,6 \cdot 10^{-7}$ см²/с). С использованием приведенных значений D легко оценить, что время $\tau_{\text{кл}} = 4 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-10}$ с весьма мало. Часть радикалов рекомбинирует в первичной клетке, оставшаяся часть выходит из клетки либо по диффузционному, либо по эстафетному механизму.

Радикалы, образующиеся при распаде ПБ, весьма реакционноспособны [11], их выход из клетки в значительной мере определяется эстафетным механизмом, т. е. реакцией отрыва атома Н от стенки клетки [7]. Поэтому образующиеся пероксидные радикалы ПП находятся в основном на расстоянии, соизмеримом с размером молекулы ПБ ($l_0 = (8-10) \cdot 10^{-8}$ см), т. е. вблизи от места образования первичных радикалов.

Фотовосстановление БФ приводит к образованию пероксидного макро-радикала и кетильного радикала [12]. Кетильный радикал не участвует в реакциях отрыва атома Н даже в системах, являющихся хорошими донорами водорода, например в изопропаноле. В жидкой фазе вышедшие из клетки кетильные радикалы рекомбинируют с константой скорости (10^8 л/моль·с), близкой к диффузионной [13]. В полимерах кетильные радикалы также рекомбинируют с большой скоростью. Так, в ПММА время жизни кетильных радикалов составляет 10^{-4} с [14]. Это время, по нашему мнению, занижено из-за возможного вклада реакции в первичной клетке при малых временах измерений (флеш-фотолиз). Вследствие преимущественной рекомбинации вышедших из клетки кетильных радикалов остающиеся в избытке макрорадикалы рекомбинируют, что приводит к глубокому сшиванию полимеров [12]. Наши оценки времени жизни кетильных радикалов, вышедших из клетки, на основе диффузионной константы скорости гибели дают величину ~ 1 с в условиях опытов, что на два порядка меньше времени облучения. Рекомбинация кетильных радикалов еще в процессе облучения позволяет ожидать, что распределение оставшихся пероксидных радикалов ПП в силу их малой подвижности повторяет распределение молекул БФ по объему ПП.

При фотоинициировании ТХМФ, ДФЭГП и РООН образуются атомы хлора или радикалы OH [15], которые в силу своей высокой подвижности после выхода из клетки способны оторвать атом Н от макромолекулы на большем, чем в случае ПБ и БФ, расстоянии от молекулы инициатора. Используя значения констант скорости k_1 отрыва этими радикалами атома Н [16–18], можно оценить расстояние, на которое дифундирует легкий радикал до образования PO_2 , с помощью очевидного соотношения $l_0 = (D/k_1[\text{RH}])^{1/2} \approx (20\text{--}30) \cdot 10^{-8}$ см.

Как видно из таблицы, между значениями l_0 и временем жизни пероксидных макрорадикалов τ имеется корреляция: увеличение l_0 сопровождается увеличением τ . Поэтому можно предположить, что образование в акте фотоинициирования подвижных легких радикалов, способных образовать радикалы полимера на большом расстоянии друг от друга, приводит к более однородному начальному распределению радикалов, что обусловливает более низкие скорости рекомбинации PO_2 .

На основе сказанного можно объяснить имеющиеся в литературе различия в значениях параметра окисления ПП при 25° . Наиболее низкие значения параметра $k_{\text{п}}/k_{\text{г}} = 3,6 \cdot 10^{-5}$ [19] и $1,3 \cdot 10^{-5}$ (кг/моль·с) $^{1/2}$ [20] могут быть связаны с тем, что в качестве инициаторов в данных работах использовали БФ и перекись кумила, которые образуют PO_2 на малых расстояниях от места образования первичных радикалов. Более высокие значения $k_{\text{п}}/k_{\text{г}} = 1,9 \cdot 10^{-4}$ [5], $2,7 \cdot 10^{-4}$ [21] и $2,4 \cdot 10^{-4}$ (кг/моль·с) $^{1/2}$ [6] получены при инициировании распадом РООН ПП, γ -радиолизом ПП и фотолизом ТХМФ соответственно. В этих случаях инициирование идет с участием OH, H и Cl, что способствует увеличению начальных расстояний между макрорадикалами, более равномерному заселению макрорадикалами различных областей полимера, а не только областей предпочтительной локализации инициатора, как при инициировании БФ.

О возможности протекания квадратичной гибели PO_2 . Наши данные об особенностях действия фотоинициаторов в ПП при $T > T_c$ не согласуются с широко распространенным предположением о том, что при $T > T_c$ различия между жидкофазной и твердофазной кинетикой реакции исчезают. Возможно, это связано с отсутствием более точной, чем T_c , границы между двумя типами кинетики. Другим критерием перехода негомогенной кинетики в гомогенную является условие $\tau_{\text{обмена}} \ll \tau_{\text{реакции}}$, где $\tau_{\text{обмена}}$ — характеристическое время перехода радикалов из одной области распределения в другую; $\tau_{\text{реакции}}$ — характеристическое время реакции с максимальной константой скорости [7]. Отсутствие данных о $\tau_{\text{обмена}}$ затрудняет применение этого критерия. Критерий только показывает, что при очень малых скоростях процесса реакции гибели PO_2 в ПП может стать гомогенной. Рассмотрим возможности направленного увеличения τ .

1. Уменьшение c_0 . Как видно из рис. 2, уменьшение c_0 не только не приводит к увеличению τ , но даже несколько уменьшает его. В дополнительных опытах по уменьшению c_0 путем уменьшения в 40 раз интенсивности света также не удалось обнаружить изменение τ : после 70 мин облучения ПП в присутствии ТХМФ светом уменьшенной интенсивности $\tau=200$ с, а после 8 мин облучения светом исходной интенсивности $\tau=180$ с. Эти данные показывают, что в ПП $\tau_{\text{обмена}}>70$ мин, т. е. для протекания квадратичной гибели PO_2 необходимы времена жизни радикалов $\tau>10$ ч (в этих условиях число актов продолжения цепи до встречи с другим радикалом должно быть более 360).

2. Увеличение глубины реакции. Особенность кинетики гибели PO_2 в ПП состоит в том, что хотя начальное время полупревращения радикалов не зависит от c_0 , время жизни радикалов в ходе реакции увеличивается так же, как в реакции второго порядка. Причина этого — начальное распределение радикалов по константам скорости k . Сохранение кинетики вплоть до глубоких степеней превращения, которое наблюдается и в течение многочасовых опытов, показывает, что увеличение времени жизни радикалов происходит не за счет уменьшения концентрации радикалов, как в реакции второго порядка, а в результате «выгорания» распределения со стороны больших k . В результате остающиеся радикалы локализованы в более «жестких» зонах и не способны быстро переходить из одной области распределения в другую.

3. Увеличение начальных расстояний между радикалами. Из-за неравномерного распределения радикалов по объему в твердом полимере связь между средней концентрацией радикалов и расстоянием между ними нарушается. При одной и той же средней концентрации радикалов наибольшее расстояние между ними будет в случае равномерного распределения. Усреднению распределения может способствовать облучение ПП при более высокой температуре, когда более эффективна эстафетно-сегментальная диффузия радикалов, выравнивание распределения фотоинициаторов, например путем введения его в состав макромолекул, использование для инициирования легких активных радикалов и т. д.

На рис. 4 приведены данные о кинетике гибели радикалов при 25°, полученных фотопревращением ТХМФ в неокисленном ПП при 60°. Здесь $\tau=46$ мин, т. е. в 15 раз больше, чем в предыдущих опытах, а значение $k_r=3,4$ кг/моль·с представляется все еще завышенным. Теоретическое значение, рассчитанное по модели эстафетно-сегментальной диффузии при размере сегмента $10 \cdot 10^{-8}$ см, составляет 0,3 моль/кг. Хотя повышением температуры до 60° область протекания гомогенной реакции не была достигнута, очевидно, что изменение характеристик реакции происходит в ожидаемом направлении. Таким образом, в результате увеличения начальных расстояний между радикалами времени диффузии радикалов до встречи друг с другом можно, в принципе, значительно увеличить. Это открывает перспективы направленного изменения времени жизни радикалов, увеличения длины цепи окисления и повышения эффективности фотоинициатора.

В заключение отметим, что проведенное исследование указывает на необходимость учета твердофазных особенностей инициированного фотокисления ПП. Кинетика гибели пероксидных радикалов ПП отличается от кинетики реакции второго порядка. Эффективность фотоинициатора определяется не только его способностью инициировать радикалы, но и его способностью заселять радикалами различные области полимера. От характера распределения генерированных радикалов по объему полимера зависит время их жизни и длина цепи окисления. Поэтому можно ожидать, что характер распределения фотоинициатора в полимере также играет важную роль. В этом случае становятся существенными такие факторы, как способ введения фотоинициатора, его концентрация, механизм фотоинициирования и т. д., что позволяет предпринимать поиск оптимальных условий достижения максимальной эффективности фотоинициатора, важный при решении практических задач регулирования светостойкости полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allen N. S., Chirinos-Padron A., Henman T. J. // Progr. Organ. Coatings. 1985. V. 13. № 2. P. 97.
2. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М., 1979. С. 344.
3. Carton A., Carlsson D. J., Wiles D. M. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 6. P. 1071.
4. Carslaw H. S., Jager J. C. Conduction of Heat in Solids 2nd ed. L., 1959. P. 99.
5. Рогинский В. А. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982. 250 с.
6. Македонов Ю. В., Марголин А. Л., Рапопорт Н. Я., Шибряева Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1380.
7. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. С. 150.
8. Primak W. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 7. P. 1525.
9. Кутыркин В. А., Мардалейшвили И. Р., Карпухин О. Н., Анисимов В. М. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 6. С. 1310.
10. Лозовская Е. Л., Иванов Б. Б., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 25. № 8. С. 1589.
11. Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я., Давыдов Е. Я., Леднева О. А., Михеев Ю. А., Каравеев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 3. С. 511.
12. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. С. 347.
13. Beckett A., Porter G. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 9. P. 344.
14. Куценова А. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978. 161 с.
15. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М., 1968. С. 423.
16. Пудов В. С. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980. 230 с.
17. Юсубов Н. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975. 150 с.
18. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 630.
19. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М., Америк В. В., Феськова Т. М., Воробьев М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 17. С. 749.
20. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2385.
21. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акугин М. С., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2211.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2.XII.1985

FEATURES OF SOLID-PHASE PHOTOOXIDATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE AND EFFICIENCY OF PHOTINITIATORS

Margolin A. L., Kordonskii L. E., Makedonov Yu. V.,
Shlyapintokh V. Ya.

Summary

The kinetics of disappearance of peroxide PP radicals PO_2 being formed as a result of phototransformation of initiators has been studied in conditions of long oxidation chains. The new specific solid-phase effects were discovered: the dependence of rate constants of the square termination of PO_2 on duration of irradiation, initial concentration of radicals and distance between them. The kinetic law of radicals disappearance was established being general for various initiators and not permitting to consider the chain termination as the second order reaction. The results obtained were explained on the basis of concepts about heterogeneous proceeding of the reaction in the polymer volume.