

УДК 541(64+14+15)

© 1990 г. О. В. Колников, В. В. Колесникова, Т. А. Красавина,
Б. К. Милинчук

**ЦЕПНЫЕ ФОТО- И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ
С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ
ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА**

Методами ЭПР и спектрофотометрии изучены кинетика и механизм фото- и радиационно-инициированной окислительно-восстановительной реакции в пленках поли-N-винилкарбазола в процессе химического проявления в растворе иода. Реакция имеет цепной характер и протекает с участием карбазолильных радикалов по механизму двухэлектронного окисления. Кинетическая длина цепи реакции в системе с добавкой CHI_3 при фотоинициировании $\sim 10^3$, при радиационном инициировании $\sim 10^2$ и в поли-N-винилкарбазоле без добавки при радиационном инициировании ~ 30 .

На основе карбазолсодержащих полимеров и иодоформа нами был разработан фотографический процесс с химическим проявлением в растворе иода, позволяющий получать изображение с градациями оптической плотности и высоты рельефа [1, 2]. В работе [3] исследовали фотохимическое окисление поли-N-винилкарбазола (ПВК) в пленках, содержащих электроноакцепторные добавки CHI_3 и CBr_4 . Целью данной работы являлось исследование кинетики и механизма окислительно-восстановительной реакции в пленках ПВК, инициируемой светом и γ -излучением, в процессе химического проявления.

Пленки ПВК толщиной 5–40 мкм, в том числе с добавкой CHI_3 , готовили путем полива из раствора в дихлорэтане или толуоле на лавсановую подложку. Использовали ПВК марки «Лювикан М-170» с $M_n=5 \cdot 10^5$. Пленки облучали светом от источника ДКсЭл-1000 через монохроматор МДР-3 интенсивностью $10^{15} - 10^{16}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$, а также на γ -установке ^{60}Co дозами (0,4–3) 10^5 Гр с мощностью поглощенной дозы 4 Гр/с. Облучение проводили в вакууме и на воздухе при 77 и 300 К. После облучения образцы проявляли в растворе I_2 в CCl_4 с концентрацией 0,3 моль/л в течение 10 с при 330 К. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре SP-700. Исследовали влияние концентраций реагирующих продуктов – исходного ПВК, I_2 в растворе и промежуточного карбазолильного макрорадикала ПВК на протекание реакции. Скорость реакции проявления выражали как приращение концентрации окисленной формы полимера PVK_2^{2+} в единицу времени, которую определяли из оптической плотности при $15\ 000\ \text{см}^{-1}$. Концентрацию ПВК в пленках варьировали введением в состав образца сополимера, состоящего из 35% акрилонитрила и 65% стирола (САН) ($M_n=2 \cdot 10^5$). Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре типа РЭ-1306. Концентрацию парамагнитных центров определяли по стандартной методике с помощью эталона $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ранее [3] было показано, что ПВК образует с галогенметанами, в частности с CHI_3 , слабые комплексы с переносом заряда (КПЗ), которые являются центрами светочувствительности. При действии света КПЗ подвергаются фотодиссоциативному распаду, приводящему к образованию карбазолильных макрорадикалов PVK^\bullet с квантовым выходом $\phi \sim 3 \cdot 10^{-4}$ и I_2 с $\phi \sim 0,1$. Взаимодействуя с I_2 , макрорадикалы ПВК инициируют цепную реакцию сшивания полимера путем катион-радикальной димеризации через 3,6-положения карбазолильных групп с образованием в местах сшивок высокосопряженного дикатиона PVK_2^{2+} , поглощающего при $15\ 000\ \text{см}^{-1}$. Однако в твердых пленках эта реакция лимитируется диффузией молекул и атомов галогена. Поэтому она протекает медленно в течение нескольких часов с небольшой длиной цепи ~ 30 .

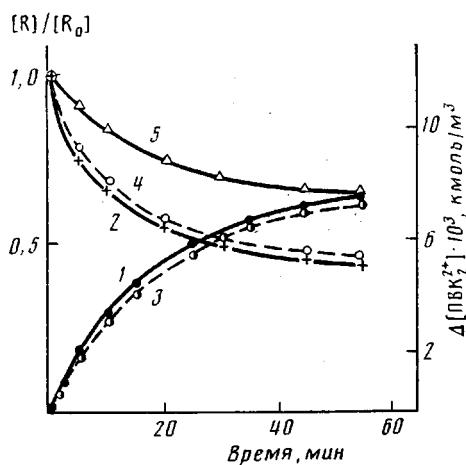


Рис. 1

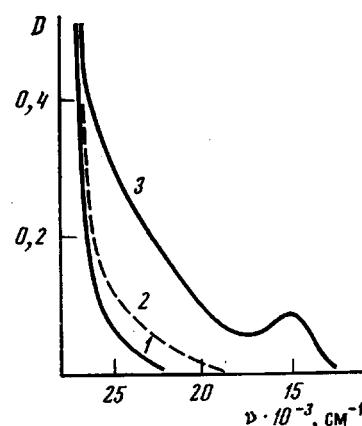


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации PVK_2^{2+} (1, 3) и относительной концентрации PVK^{\cdot} (2, 4) при 300 К в пленке ПВК с добавкой CHI_3 (1 кмоль/м³) после облучения светом через светофильтр СЗС21 в течение 15 мин при 300 К (1, 2), γ -облучения дозой $7 \cdot 10^4$ Гр при 300 К (3, 4), а также PVK^{\cdot} в пленке ПВК без добавки, γ -облученной дозой $7 \cdot 10^4$ Гр при 300 К (5)

Рис. 2. Спектры поглощения пленки ПВК без добавки (1), после γ -облучения дозой $2 \cdot 10^5$ Гр при 300 К (2) и проявления в растворе I_2 в CCl_4 (3)

На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения концентрации дикатиона PVK_2^{2+} (кривые 1, 3) и макрорадикалов PVK^{\cdot} (кривые 2, 4) в пленке ПВК, содержащей CHI_3 , после облучения светом в области поглощения КПЗ и γ -радиацией при температуре 300 К. Как видно из кривой 1, быстрый начальный рост концентрации PVK_2^{2+} сменяется последующим продолжительным участком более медленного роста. Кривая 2 характеризуется соответствующим уменьшением концентрации макрорадикалов PVK^{\cdot} . Кинетические кривые исчезновения макрорадикалов PVK^{\cdot} при 300 К в образцах, подвергнутых действию света и γ -излучения, практически совпадают (рис. 1, кривые 2 и 4). При этом в обоих случаях конечным продуктом реакции является дикатион PVK_2^{2+} , кривые накопления которого мало различаются (кривые 1 и 3). Для γ -облученных пленок ПВК, не содержащих CHI_3 , спектр ЭПР при 300 К также определяется в основном карбазолильными макрорадикалами. Однако кинетика изменения их концентрации отличается в этом случае и характеризуется меньшей скоростью исчезновения радикалов (кривая 5). Кроме того, в отсутствие добавки CHI_3 в γ -облученных образцах окисленная форма PVK_2^{2+} не образуется, но появляется оптическое поглощение в области $28\,000 - 20\,000\text{ cm}^{-1}$, которое согласно данным работы [4], обусловлено продуктами окисления ПВК молекулярным кислородом (рис. 2, кривая 2). Таким образом, карбазолильные макрорадикалы, стабилизированные делокализацией неспаренного электрона, более активно взаимодействуют с I_2 — продуктом фото- и радиационно-химического разложения CHI_3 , чем с O_2 . Квантовый выход окисления ПВК с участием добавки CHI_3 равен 0,01.

При проявлении фотооблученной пленки ПВК с CHI_3 в растворе I_2 первоначальная оптическая плотность при $15\,000\text{ cm}^{-1}$ возрастает в 100 раз и соответственно общий выход окислительно-восстановительной реакции увеличивается до единицы. Предположено, что непрореагировавшие долгоживущие карбазолильные макрорадикалы в фотооблученных образцах в процессе проявления инициируют цепную реакцию, взаимодействуя с иодом, диффундирующими из раствора в набухающий слой полимера. Была изучена кинетика темновой усиливательной реакции в зависимости от концентрации реагирующих компонентов ПВК, I_2 и PVK^{\cdot} . Изменение скорости реакции в зависимости от концентрации ПВК в пленках с одним и тем же содержанием CHI_3 представлено на рис. 3. Кинетика реакции соот-

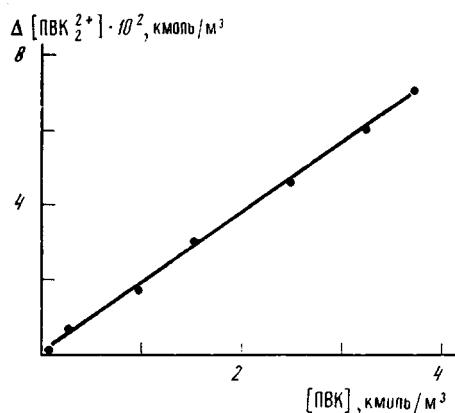


Рис. 3

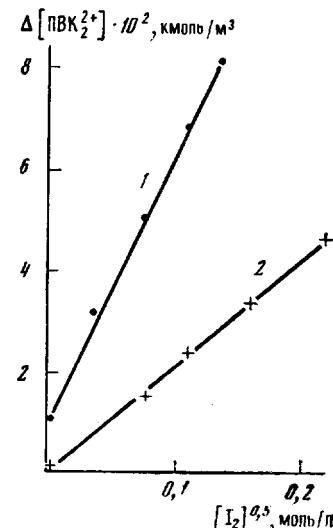


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость изменения концентрации ПВК_2^{2+} от концентрации ПВК для пленки, содержащей САН, ПВК и CHI_3 ($0,6 \text{ кмоль}/\text{м}^3$), после облучения светом $\lambda = 400 \text{ нм}$ в течение 6 мин при 300 К и обработки в проявляющем растворе в течение 10 с

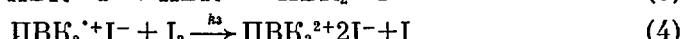
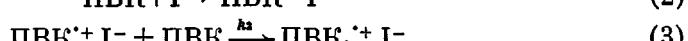
Рис. 4. Зависимость изменения концентрации ПВК_2^{2+} от концентрации I_2 в проявляющем растворе для пленки ПВК с CHI_3 ($0,6 \text{ кмоль}/\text{м}^3$), облученной светом $\lambda = 400 \text{ нм}$ в течение 6 (1) и 3 мин (2) при 300 К после проявления в течение 10 с

вествует первому порядку по ПВК. На рис. 4 изображена зависимость скорости реакции от концентрации $[I_2]^{0,5}$ в проявляющем растворе для двух экспозиций. Полученные прямые указывают на степенной порядок реакции по I_2 , равный 0,5. Такой же порядок реакции наблюдается и по карбазолильным макрорадикалам (рис. 5). Кривая, описывающая зависимость скорости реакции от концентрации макрорадикалов, спрямляется в координатах $[\text{ПВК}_2^{2+}]$ и $[R]^{0,5}$. Порядки, кратные 0,5 по реагирующим компонентам, являются характерными для цепных неразветвленных реакций с квадратичным обрывом цепи [5]. В связи с этим можно предложить следующую схему цепного окисления фотооблученного ПВК иодом в проявляющем растворе:

Зарождение цепи



Продолжение цепи



Обрыв цепи

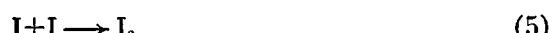


Схема предусматривает двухэлектронное окисление ПВК и димеризацию карбазольных групп через 3,6-положения, приводящую к спшиванию полимера по реакции (3). Такой путь окисления ПВК является типичным для N-замещенных производных карбазола [6, 7]. Из предложенной схемы цепной реакции в квазистационарном приближении следует кинетическое уравнение

$$\frac{d[\text{ПВК}_2^{2+}]}{dt} = k_1 \left(\frac{k_0}{2k_4} \right)^{0,5} [\text{ПВК}][\text{ПВК}^\cdot][I_2]^{0,5},$$

где $[\text{ПВК}_2^{2+}]$ — концентрация продуктов окисления ПВК.

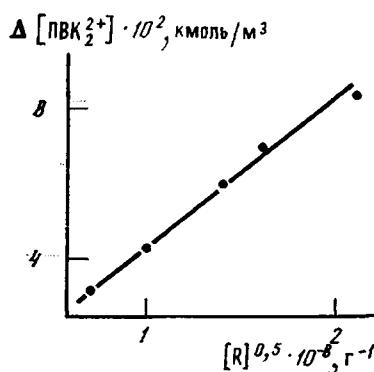


Рис. 5

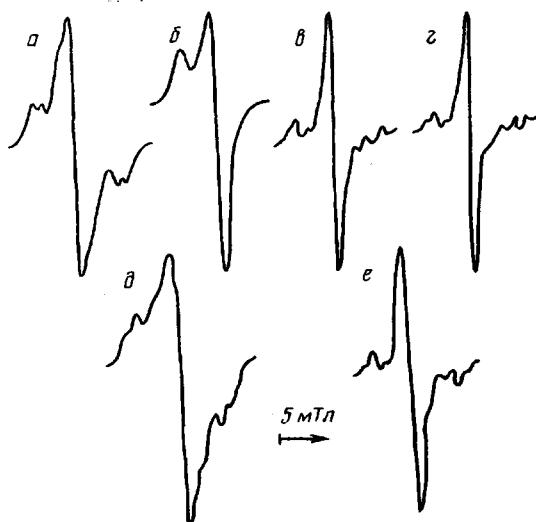


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость изменения концентрации ПВК_2^{2+} от концентрации радикалов ПВК^{\cdot} для пленки ПВК с добавкой CHI_3 ($0,6 \text{ кмоль/м}^3$) после облучения светом $\lambda = 400 \text{ нм}$ при 240 К и обработки в проявляющем растворе в течение 10 с

Рис. 6. Спектры ЭПР поли-*N*-винилкарбазола, γ -облученного дозой $7 \cdot 10^4 \text{ Гр}$ при 77 К на воздухе или в вакууме (а), после разогрева на воздухе до 140 (б), 273 (в) и 300 К (г), после разогрева в вакууме до 300 К (д), ПВК, γ -облученного дозой $7 \cdot 10^4 \text{ Гр}$ при 300 К на воздухе (е)

Это упрощенное уравнение реакции с порядками 1 и 0,5 по исходным и инициирующему компонентам находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, что указывает на правильность выбранной схемы, а также на протекание реакции преимущественно в кинетической области за счет набухания пленки в проявляющем растворе. Элементарная реакция с переносом заряда (2) стадии продолжения цепи является лимитирующей. Длина цепи $\sim 10^3$ была определена из соотношения квантовых выходов продукта реакции ПВК_2^{2+} и макрорадикалов ПВК^{\cdot} в облученном образце.

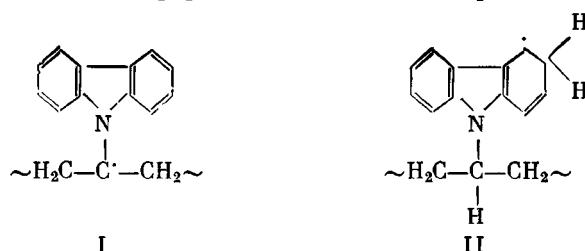
Темновую окислительно-восстановительную реакцию наблюдали в γ -облученных образцах ПВК с CHI_3 , но с меньшим выходом. Было обнаружено, что эта реакция может протекать также и в γ -облученных пленках ПВК без галогенсодержащих добавок, однако в этом случае она становится возможной лишь в процессе пострадиационного проявления в растворе I_2 . При этом образуется ПВК_2^{2+} с радиационным выходом $5 \cdot 10^{-2}$ (рис. 2, кривая 3). До обработки в растворе I_2 продуктами радиолиза ПВК являются оксиды (рис. 2, кривая 2). Для выяснения механизма этих радиационно-химических превращений исследовали природу радикальных продуктов радиолиза ПВК.

Спектр ЭПР поли-*N*-винилкарбазола, γ -облученного при 77 К на воздухе, представляет собой триплет с расщеплением 5 мТл , каждый компонент которого расщеплен на две линии с расстоянием между ними $0,9 \text{ мТл}$. Расщепление центрального компонента триплета не видно из-за наложения на него узкого сигнала, обусловленного, вероятно, радикалами, образующимися при отрыве атома Н (рис. 6, а). Полученный спектр ЭПР является характерным для многих γ -облученных ароматических углеводородов [8]. Расщепление и соотношение линий СТС по интенсивности позволяет отнести его к циклогексадиенильным макрорадикалам, образующимся в результате присоединения атомов Н в положения 3 или 6 карбазольного кольца, что приводит к существенному изменению его π -электронной структуры. При разогреве образцов в температурной области $100\text{--}140 \text{ К}$ циклогексадиенильные макрорадикалы превращаются в пероксидные макрорадикалы, которым в спектре ЭПР отвечает характерная асимметричная

линия (рис. 6, б). При дальнейшем повышении температуры до 273 К пероксидные макрорадикалы исчезают, и в полимере остаются термически более стабильные карбазолильные радикалы ПВК[•]. Этот тип радикалов становится преобладающим и определяет структуру спектра в температурной области 273–300 К (рис. 6, в, г). Такую же структуру спектра для радикала ПВК[•] с константами $a_{\text{H}}^{\beta_1}=3,8$ мТл, $a_{\text{H}}^{\beta_2}=0,9$ мТл, $a_{\text{H}}^{\beta_3}=4,1$ мТл и $a_{\text{H}}^{\beta_4}=1,3$ мТл наблюдали в работах [9, 10].

Спектр ЭПР поли-N-винилкарбазола, γ -облученного при 77 К в вакууме, такой же, как и при облучении на воздухе (рис. 6, а). Различия появляются при разогреве облученного образца. Гибель циклогексадиенильных макрорадикалов в вакууме происходит со значительно меньшей скоростью, чем на воздухе с участием кислорода. Поэтому в вакуумированном образце, разогретом до 300 К, присутствуют как карбазолильные, так и циклогексадиенильные макрорадикалы (рис. 6, д). Спектр ЭПР поли-N-винилкарбазола, γ -облученного при 300 К на воздухе, приведен на рис. 6, е. Структура спектра позволяет отнести его к карбазолильным макрорадикалам.

Таким образом, из анализа спектров ЭПР следует, что промежуточными продуктами радиолиза ПВК являются карбазолильные (I) и циклогексадиенильные (II) макрорадикалы, имеющие строение



Короткоживущие циклогексадиенильные радикалы окисляются кислородом и образуют оксины. Карбазолильные радикалы, как наиболее стабильные, принимают участие в инициировании цепной реакции окисления ПВК в растворе иода по предложенной выше схеме. Определена длина цепи этой реакции в γ -облученных пленках, которая составляет ~ 30 для ПВК и ~ 100 для ПВК с добавкой CHI_3 . Уменьшение длины цепи радиационно-инициированной цепной реакции по сравнению с фотоинициированной можно объяснить появлением нового эффективного пути обрыва, обусловленного образованием продуктов окисления циклогексадиенильных радикалов. Радиационные нарушения в электронной структуре гетероциклов этих продуктов должны препятствовать двухэлектронному окислению ПВК по реакциям (3) и (4). Поэтому деструктированные гетероциклы следует рассматривать как места обрыва цепей. Так, при облучении дозой 10 Мрад концентрация таких нарушений составляет $2 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$. Длину цепи можно определить как величину, обратно пропорциональную вероятности обрыва цепи [5]. В этом случае она достигает предельной величины ~ 500 , что согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, фото- и радиационно-химические реакции окисления ПВК иодом протекают по цепному механизму с участием карбазолильных макрорадикалов и с переносом двух электронов. Эффективность этих реакций зависит от вида излучения. При γ -радиолизе цепная реакция характеризуется относительно короткими цепями в связи с образованием циклогексадиенильных макрорадикалов. При воздействии светом в области поглощения КПЗ циклогексадиенильные радикалы не образуются, что приводит к уменьшению скорости обрыва цепей и соответственно к возрастанию длины цепи до 10^3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колников О. В., Милинчук В. К., Колесников В. В., Осипова Н. И. А. с. 729544 СССР // Б. И. 1980. № 15.
2. Колников О. В., Колесникова В. В., Милинчук В. К., Сизова Н. Д., Бородкина М. С. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. № 5. С. 345.

3. Колников О. В., Колосникова В. В., Милинчук В. К. Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3.
4. Itaya A., Okamoto K., Kusabayashi S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. № 8. P. 2218.
5. Эмануэль Н. М., Кнопре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984. С. 369.
6. Ambrose J. E., Carpenter L. L., Nelson R. F. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 7. P. 876.
7. Ambrose J. E., Nelson R. F. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 11. P. 1159.
8. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972. С. 184.
9. Tino J., Szöcs F., Hlouskova Z. // Polymer. 1982. V. 23. № 10. P. 1443.
10. Hlouskova Z., Szöcs F. // Makromolek. Chem. 1968. B. 187. № 1. S. 157.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29.09.89

O. V. Kolnинов, V. V. Kolesникова, T. A. Krasavina, V. K. Milinchuk

**CHAIN PHOTO- AND RADIATION-CHEMICAL CHARGE-TRANSFER
REACTIONS IN POLY-N-VINYLCARBAZOLE FILMS**

S u m m a r y

Kinetics and mechanism of the photo- and radiation-induced redox reaction in the poly-N-vinylcarbazole films in the course of chemical development in the iodine solution have been studied by ESR and spectrophotometry methods. This reaction has a chain character and proceeds with participation of carbazolyl radicals following the two-electron oxidation mechanism. The kinetic chain length for the system with the CH_3I additive is equal to $\sim 10^3$ for photoinitiation, to $\sim 10^2$ for radiational initiation and to ~ 30 for radiational initiation without any additive.