

УДК 541(64+14):547(292+458.82)

ОБРАЗОВАНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1994 г. А. Л. Марголин, Ш. С. Джумаев, Ф. Ф. Ниязи, И. Я. Калонтаров, В. Я. Шляпинтох

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977, Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

Определена кинетика накопления уксусной кислоты и радикалов в процессе фотолиза ацетата целлюлозы при комнатной температуре в широком интервале интенсивностей света. Идентифицированы радикалы, принимающие участие в фотолизе. Показано, что уксусная кислота образуется в цепном процессе фотолиза ацетоксигильных радикалов. Предложена схема фотолиза, которая количественно описывает полученные результаты.

Старение целлюлозы и ее эфиров под действием света происходит в результате сложных фотохимических реакций деструкции основной цепи макромолекул при разрыве эфирных и глюкозидных связей, механизм которых изучен недостаточно [1, 2]. Удобным объектом для изучения этих процессов является ацетат целлюлозы (АЦ). Основной продукт фотодеструкции АЦ – уксусная кислота, образующаяся в результате разрыва связей С–О–С при атомах углерода в положениях 2, 3 или 6 [1, 3]. Предполагают, что разрыв этих связей идет путем прямого фотолиза с отщеплением радикала AcO^{\cdot} , который в дальнейших реакциях отрывает атом водорода от полимера, превращаясь в уксусную кислоту [1].

Для проверки гипотезы о прямом фотолизе сложноэфирных связей АЦ в настоящей работе изучена кинетика накопления уксусной кислоты и радикалов на начальных стадиях фотолиза АЦ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали АЦ, полученный в НПО "Полимерсинтез" (г. Владимир) с ацетильным числом 46.5%. АЦ очищали трехкратным переосаждением. Прозрачные пленки толщиной 11 - 13 мкм готовили методом полива из 5%-ного раствора АЦ в ацетоне. В ряде опытов в качестве фотоинициатора использовали 1,4-бис-трихлорметилбензол (ТХМБ), который очищали трехкратной перекристаллизацией и вводили в раствор АЦ перед получением пленок.

Пленки облучали в кварцевой кювете на воздухе, в вакууме и в атмосфере гелия при -20 , $+25$ и $+93^{\circ}\text{C}$ монохроматическим светом 254 нм ртутной лампы низкого давления при разных интенсивностях света, которые контролировали с помощью фотоэлемента, откалиброванного по ферриоксалатному актинометру.

В случае фотоокисления облучение пленок АЦ проводили в потоке сухого воздуха, который после выхода из кюветы с облучаемой пленкой попадал в ловушку с раствором щелочи, где происходило связывание уксусной кислоты. Количество уксусной кислоты определяли рН-метрически с использованием калибровочного графика, а также титрованием [3]. Общее количество летучих продуктов фотолиза АЦ в вакууме определяли манометрически. Найдено, что основным летучим продуктом фотолиза АЦ (свыше 90%) является уксусная кислота.

Концентрацию радикалов в пленках АЦ определяли на радиоспектрометре ЭПР-В производства ИХФ РАН при 77 и 298 К методом численного интегрирования спектров ЭПР. Погрешность измерений не превышала 10 - 15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика накопления уксусной кислоты

Как видно из рис. 1, вскоре после начала облучения устанавливается постоянная скорость накопления уксусной кислоты. В присутствии кислорода скорость процесса всего в 1.5 - 2 раза больше, чем в вакууме. Это согласуется с литературными данными [3, 4] и показывает, что реакции образования уксусной кислоты в отсутствие кислорода играют важную роль при облучении АЦ.

Оценка квантового выхода образования уксусной кислоты при интенсивности света $I = 1 \times 10^{15}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ дает величину $\Phi = 0.02$, близкую к значению квантового выхода разрушения сложноэфирных групп ($\Phi = 0.015$), измеренному в сходных условиях [3]. Близкое значение квантового выхода образования уксусной кислоты $\Phi = 0.01$ получено при фотолизе поливинилацетата при $I = 5.7 \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ [5].

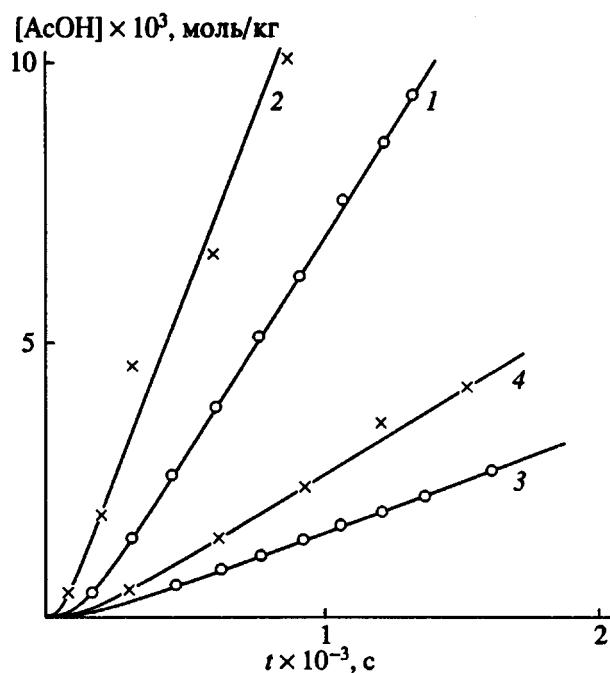


Рис. 1. Кинетические кривые накопления уксусной кислоты при облучении пленок АЦ при 25°C в вакууме (1, 3) и на воздухе (2, 4). $I = 10 \times 10^{14} \text{ квант } \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ (1, 2) и $3.6 \times 10^{14} \text{ квант } \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ (3, 4).

Данные о влиянии температуры на скорость образования уксусной кислоты приведены в таблице. Энергия активации реакции образования уксусной кислоты E_ϕ при облучении АЦ, рассчитанная по этим данным, оказалась небольшой (9.6 кДж/моль), что характерно для фотопроцессов. Отметим, что образование уксусной кислоты идет не только под действием света, но и в темноте. Оценка энергии активации темнового процесса дает величину $E_t = 42 - 54$ кДж/моль.

Измерение стационарных скоростей образования уксусной кислоты в широком диапазоне интенсивностей света показывает, что зависимость скорости процесса w от интенсивности света I имеет сложный характер (рис. 2). При больших интенсивностях света ($I > 1 \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) $w \sim I^{1.5}$; при малых интенсивностях света ($I < 1 \times 10^{13}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) $w \sim I^{0.5}$ и лишь при промежуточных интенсивностях $I = (0.1 - 1) \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ скорость процесса пропорциональна интенсивности света.

Наличие периодов индукции на кинетических кривых накопления уксусной кислоты (рис. 1) и существование более высокого, чем единица, порядка реакции по интенсивности света (рис. 2) не согласуются с гипотезой об образовании уксусной кислоты в первичном процессе фотолиза сложноэфирной связи.

Дополнительное подтверждение этому выводу получено в опытах по измерению зависимости скорости образования уксусной кислоты от ин-

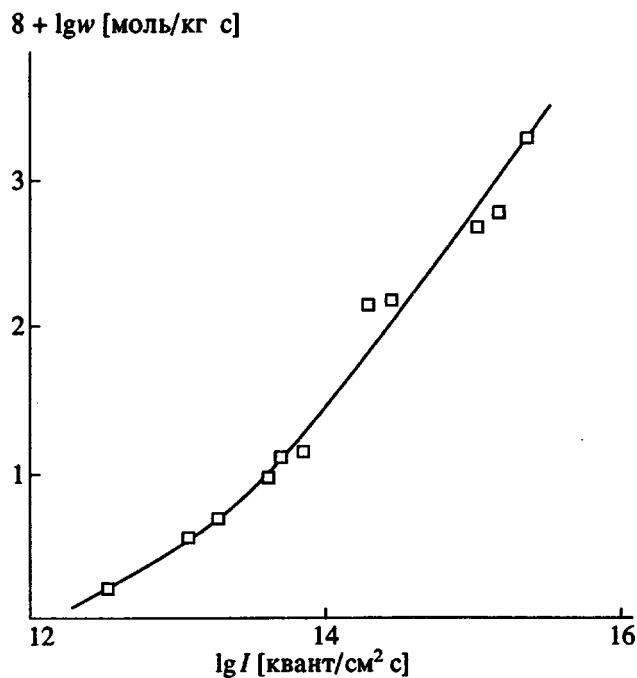


Рис. 2. Зависимость скорости накопления уксусной кислоты от интенсивности света при 25°C в вакууме.

тенсивности света на одной и той же пленке. Было найдено, что если пленку облучать переходя последовательно от меньшей интенсивности к большей, то $w \sim I^{1.5}$ (рис. 3, прямая 1). Если же при облучении пленки интенсивность света последовательно уменьшать, то $w \sim I$ (рис. 3, прямая 2).

Обнаруженный гистерезис зависимости скорости фотолиза от интенсивности света непосредственно связан с концентрацией радикалов. При последовательном уменьшении интенсивности света концентрация радикалов за время опыта оставалась неизменной и равной максимальной стационарной концентрации радикалов, достигнутой при наибольшей интенсивности света. Соответственно и скорость образования уксусной кислоты в этих специально подобранных условиях оказывалась пропорциональна интенсивности света при постоянной концентрации радикалов. Если теперь дать возможность радикалам погибнуть и

Влияние температуры на скорость образования уксусной кислоты при старении АЦ в вакууме в темноте w_t и под действием света w_ϕ

T, K	$w_t \times 10^6$, моль/кг с	$w_\phi^* \times 10^6$, моль/кг с
253	< 0.01	0.46
298	0.001 - 0.01	1.15
366	3.90	2.12

* w_ϕ получена вычитанием w_t из общей скорости процесса w под действием света.

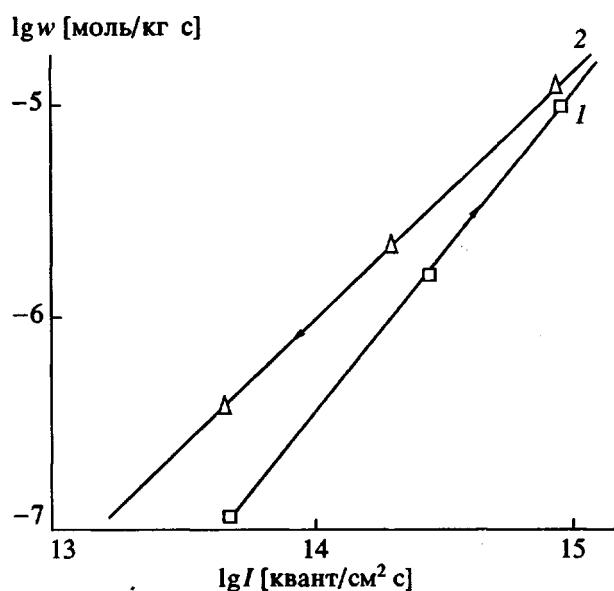


Рис. 3. Влияние интенсивности света на скорость накопления уксусной кислоты при последовательном увеличении (1) или уменьшении интенсивности света (2) при облучении одной и той же пленки АЦ в вакууме при 25°C.

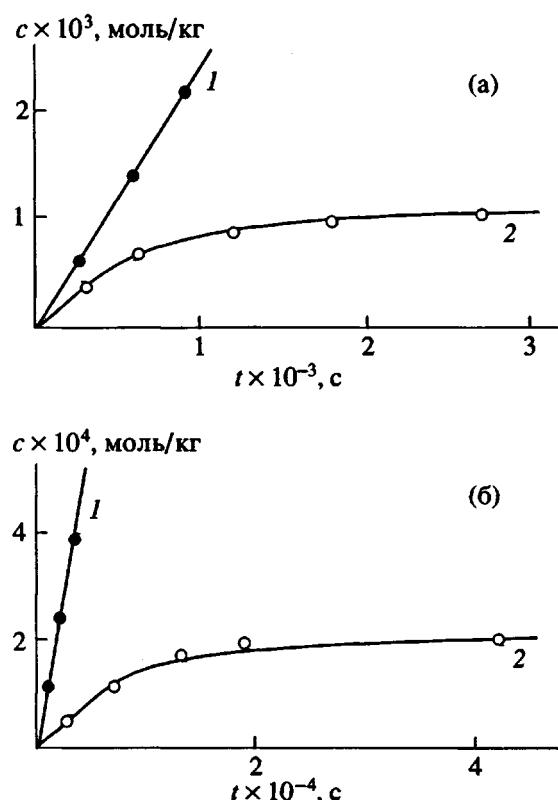


Рис. 4. Кинетические кривые накопления HCl (1) и радикалов (2) при облучении пленок АЦ с добавкой 0.01 моль/кг ТХМБ. $I = 90 \times 10^{13}$ (а) и 4.4×10^{13} квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ (б).

возобновить облучение, последовательно переходя от меньшей интенсивности к большей, то стационарная концентрация радикалов будет увеличиваться пропорционально $I^{0.5}$, а скорость фотолиза – пропорционально $I^{1.5}$. Следовательно, скорость фотолиза пропорциональна интенсивности света и концентрации радикалов.

Эти данные показывают, что уксусная кислота образуется при фотолизе радикалов, в связи с чем были изучены радикальные процессы при фотолизе АЦ.

Кинетика накопления радикалов

Количественное изучение кинетики накопления радикалов потребовало решения вспомогательной задачи – определения скорости фотоинициирования w_n . В случае твердофазных реакций решение этой задачи встречает экспериментальные трудности. Измерение w_n по расходованию ингибитора осложняется возможными фотохимическими реакциями самого ингибитора, специфическими твердофазными эффектами типа “кинетической остановки” и т.п. [6]. Измерение w_n по начальной скорости накопления радикалов в твердом полимере также некорректно, так как последняя может быть существенно меньше, чем w_n [7].

Для решения указанной задачи в качестве фотоинициатора был выбран ТХМБ. Под действием света ТХМБ отщепляет атом хлора, который легко отрывается атом H^+ от полимера [8]. Таким образом, в первичном акте фотоинициирования ТХМБ образуется макрорадикал полимера и молекула хлористого водорода. Поэтому образование HCl , количество которого легко измерить манометрически, является своеобразным счетчиком образующихся макрорадикалов полимера.

Было найдено, что скорость образования HCl при фотолизе ТХМБ в АЦ в широком диапазоне интенсивностей света и концентраций ТХМБ (0.01 – 0.20 моль/кг) пропорциональна интенсивности света и концентрации ТХМБ. Определенный из этих данных квантовый выход образования HCl $\Phi_{\text{HCl}} = 0.028$.

На рис. 4 приведены данные о кинетике накопления HCl и макрорадикалов при фотолизе АЦ с добавкой ТХМБ. На всем протяжении облучения пленок скорость образования HCl (а значит, и w_n) остается постоянной, поэтому установление стационарной концентрации радикалов обусловлено установлением равновесия между реакциями образования и гибели макрорадикалов.

По данным рис. 4, при уменьшении интенсивности света в 20 раз скорость фотоинициирования уменьшается также в 20 раз. Это показывает, что в условиях опытов, как и следовало ожидать, $w_n \sim I$. Стационарная концентрация макрорадикалов $[R^*]_{\text{ст}}$ уменьшается от 0.001 (рис. 4а) до 0.0002 моль/кг (рис. 4б), что согласуется с законом

$[R^\cdot]_{cr} \sim I^{0.5}$, который обычно характерен для квадратичной гибели радикалов.

Перед обсуждением данных о начальной скорости накопления радикалов необходимо отметить, что она может быть меньше w_n , если не удается регистрировать часть радикалов из-за высокой константы скорости их гибели [7]. В этом случае начальная скорость накопления радикалов равна скорости образования только тех радикалов, которые регистрируются методом ЭПР.

Как следует из рис. 4, уменьшение интенсивности света в 20 раз приводит к уменьшению скорости образования наблюдаемых радикалов в 80 раз. Это показывает, что скорость образования наблюдаемых радикалов пропорциональна $I^{1.5}$.

Таким образом, реакция образования наблюдаемых радикалов имеет тот же порядок по интенсивности света, что и реакция образования уксусной кислоты. Поэтому образование уксусной кислоты и радикалов идет в параллельных реакциях.

Интересно отметить также, что при малых интенсивностях света скорость образования наблюдаемых радикалов оказывается существенно ниже w_n (рис. 4б). Это указывает на присутствие в системе высокоактивных радикалов с большими константами скорости гибели. Для обнаружения указанных радикалов были проведены опыты при пониженных температурах. При облучении АЦ при -20°C регистрируется спектр ЭПР, представляющий собой наложение синглетного и триплетного сигналов (рис. 5а). Прогревание образца уничтожает активные радикалы. Остается лишь устойчивый синглет шириной 1.6 мТл (рис. 5б). Аналогичный синглет наблюдается и при фотолизе АЦ с добавкой ТХМБ при 25°C . Разность первого и второго спектров дает спектр ЭПР радикалов, погибших при прогревании: это триплет с расщеплением СТВ 2.9 мТл.

Синглет шириной 1.6 мТл, обнаруживаемый при фотолизе и радиолизе целлюлозы и ее производных, приписывают радикалам с цепью сопряжения (аллильные и полиенильные радикалы) [2]. Триплет с расщеплением 2.5 - 3.0 мТл приписывают радикалам, полученным путем отрыва атома Н[·] от углерода в положениях 2, 3 и 5 (гидроксиалкильные радикалы в целлюлозе или ацетоксиалкильные радикалы в АЦ) [9 - 11].

Схема фотолиза АЦ

Экспериментальные данные об образовании уксусной кислоты и радикалов удается объяснить следующей схемой:

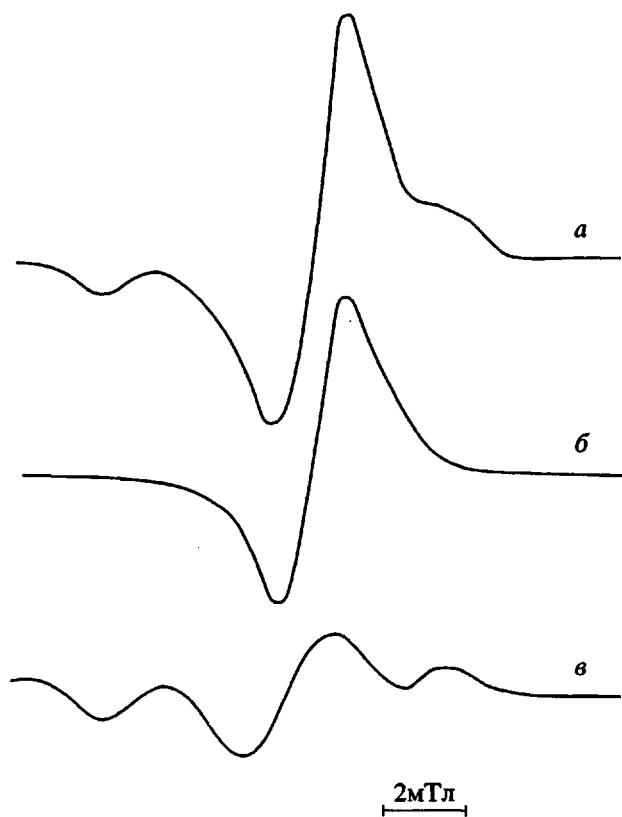
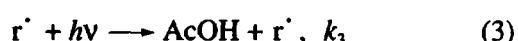


Рис. 5. Спектры ЭПР пленки АЦ, облученной светом с длиной волны 254 нм в атмосфере гелия при 253 К в течение 11 мин: *a* – сразу после облучения; *b* – тот же образец после прогревания в течение 3 мин при 298 К; *c* – спектр, полученный графическим вычитанием спектра *b* из спектра *a*. Запись спектров при 77 К.



Здесь X – хромофор (АЦ или фотоинициатор); r^\cdot – ацетоксиалкильный радикал с высокой реакционной способностью; R^\cdot – малоактивный полиенильный радикал; AcOH – уксусная кислота; $k_1 - k_6$ – константы скорости соответствующих реакций; $k_3 = k_{3,t} + k_{3,\phi}$, где $k_{3,t}$ и $k_{3,\phi}$ – константы скорости процесса в темноте и под действием света.

Методом численного интегрирования системы дифференциальных кинетических уравнений схемы находили теоретические кинетические кривые и сравнивали их с экспериментальными. Значение $k_6 = 0.013 \text{ кг моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ было найдено из данных

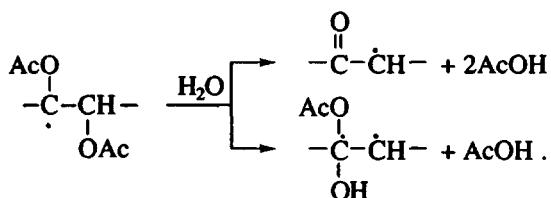
о кинетике темновой гибели полиенильных радикалов R^{\cdot} . Стартовое значение k_4 было оценено из данных о гибели ацетоксиалкильных радикалов r^{\cdot} и оказалось близким к значению k_4 , найденному подбором.

Наилучшее согласие схемы с экспериментальными данными было найдено при следующих значениях кинетических параметров: $w_{\text{н}} = 2.5 \times 10^{-22} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_1 = 5.5 \times 10^{-17} \text{ л с}^{-1}$, $k_2 = 3.3 \times 10^{-18} \text{ л с}^{-1}$, $k_3 = 0.015 + 5.5 \times 10^{-16} \text{ л с}^{-1}$ (I – интенсивность света в единицах квант $\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$); k_4 , k_5 и k_6 составляют 1000, 3.6 и 0.013 кг моль $^{-1}$ с $^{-1}$ соответственно.

При данных значениях параметров рассчитаны: теоретические кривые накопления AcOH (сплошные линии 1 и 3 на рис. 1), зависимость скорости образования AcOH от интенсивности света (сплошная линия на рис. 2), гистерезис зависимости скорости фотолиза АЦ от интенсивности света (сплошные линии 1 и 2 на рис. 3), кинетические кривые образования и накопления радикалов (сплошные линии 1 и 2 на рис. 4).

Найденные значения констант скорости фото-реакций по порядку величины согласуются с теоретическими оценками констант на основе характерных для радикалов квантовых выходов ($\Phi = 0.1 - 1$) и коэффициентов экстинкции ($\epsilon \approx 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [12]. Большое значение $k_4 = 1000 \text{ кг моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ может быть обусловлено участием уксусной кислоты в миграции свободной валентности. Известно, что малые количества низкомолекулярного вещества на 3 - 7 порядков увеличивают скорость перемещения свободной валентности по сравнению со скоростью обычной химической эстафеты [13].

Образование уксусной кислоты в темноте объясняют [14] радикал-индукционным деацетилированием по суммарной реакции



Радикал-индукционное деацетилирование протекает в темноте в несколько стадий по механизмам S_N1 или S_E2 [14]. Найденное низкое значение энергии активации процесса образования AcOH в темноте $E_t = 42 - 54 \text{ кДж/моль}$ характерно для реакций распада радикалов и согласуется с данным механизмом.

Центральной реакцией фотолиза АЦ, как видно из схемы, является фотопрессия (3) ацетоксиалкильного радикала r^{\cdot} , представляющая собой цепной фотопрессия образования уксусной кислоты. В связи с этим необходимо обсудить имею-

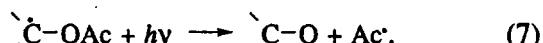
щиеся в литературе представления о механизме образования уксусной кислоты.

Ранее предполагали, что AcOH образуется из ацетокси-радикала AcO^{\cdot} в результате его отщепления от валентнонасыщенной молекулы АЦ под действием света [1]. Наши данные показывают, что это не так. Кроме того, теперь установлено [15], что радикалы AcO^{\cdot} не имеют конечного времени жизни и мгновенно распадаются с отщеплением диоксида углерода по реакции



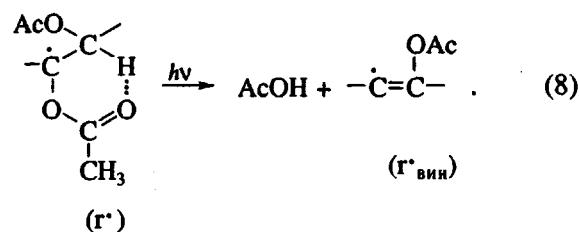
В связи с этим уксусная кислота не образуется из ацетокси-радикалов, что позволяет исключить их участие в реакции (3).

Другая возможная фотопрессия ацетоксиалкильного радикала – отщепление ацетильного радикала Ac^{\cdot}



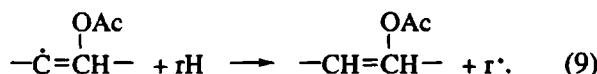
Фотопрессией (7) объясняют переход триплетного спектра ЭПР с расщеплением 2.8 мТл в синглетный спектр шириной 0.9 мТл при облучении поливинилацетата [16]. Однако ацетильный радикал в вакууме не приводит к образованию уксусной кислоты. Поэтому реакция (7) не объясняет большие выходы AcOH при фотолизе поливинилацетата [5] и АЦ и, по-видимому, не представляет основной путь фотопревращения радикалов r^{\cdot} .

Наши данные о фотопрессии радикалов r^{\cdot} , приводящей к цепному образованию уксусной кислоты, указывают на то, что фотопревращение радикалов r^{\cdot} идет по механизму Норриша типа 2:



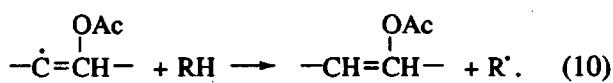
Ацетоксильная группа в радикале r^{\cdot} имеет большую степень свободы, чем в валентнонасыщенном глюкопиранозном цикле, что облегчает образование шестичленного комплекса, через который идет реакция Норриша.

Винильный радикал $r^{\cdot}_{\text{вих}}$, образующийся в реакции (8), является очень активным даже при пониженных температурах. Например, винильные радикалы легко отрывают атомы водорода или хлора [15], поэтому винильные радикалы легко превращаются в ацетоксильные по реакции



Реакция (8), за которой следует быстрая реакция (9), обеспечивает цепной процесс образования уксусной кислоты, представленный в схеме суммарной реакцией (3).

Последовательностью реакций (8) и (9) можно теперь объяснить образование двойных связей и полиенов, которые наблюдали в АЦ и поливинил-акетате [3, 5]. Если гН имеет полиеновый фрагмент RH, то реакция (9) будет приводить к образованию малоактивного полиенильного радикала R'.



Реакция (8) и последующая быстрая реакция (10) представляют собой суммарную реакцию (1) в приведенной выше схеме. Полученные оценки k_1 и k_3 (k_3 в 10 раз больше k_1) показывают, что реакция (10) не является основной реакцией винильных радикалов. Это можно объяснить низкой концентрацией двойных связей.

Таким образом, реакции (8) - (10) объясняют химический механизм цепного образования уксусной кислоты при фотолизе АЦ и согласуются с кинетической схемой процесса. Согласно схеме, длина цепи образования уксусной кислоты зависит от интенсивности света и при использованных интенсивностях составляет 10 - 30 звеньев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
2. Марголин А.Л. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1988. Т. 24. С. 84.
3. Гольденберг В.И., Быстрицкая Е.В., Юстя В.И., Ин О.А., Шляпинтох В.Я., Калонтаров И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2779.
4. Козмина О.Р., Дубягага В.Р., Белякова В.К., Заичукова Н.А. // Eur. Polym. J. Suppl., 1969. P. 447.
5. Geuskens G., Borsu C., David C. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 7. P. 883.
6. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и светостабилизация полимеров. М.: Химия, 1979.
7. Марголин А.Л., Менендес М.А., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 259.
8. Марголин А.Л., Кордонский Л.Э., Македонов Ю.В., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1067.
9. Ериков Б.Г., Климентьев А.С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 808.
10. Merlin A., Fouassier J.-P. // Angew. Makromol. Chem. 1982. B. 108. № 1694. S. 185.
11. Nakamura Y., Ogiwara Y., Phillips O. // Polym Photochem. 1985. V. 6. № 2. P. 135.
12. Милинчук В.К., Клинишонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
13. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
14. Sonntag C. // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1980. V. 37. P. 7.
15. Ноухибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977.
16. Фуки В.К. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1136.

Formation of Acetic Acid and Radicals in the Photolysis of Cellulose Acetates

A. L. Margolin, Sh. S. Dzhumaev, F. F. Niyazi, I. Ya. Kalontarov, and V. Ya. Shlyapintokh

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Kinetics of accumulation of acetic acid and radicals in the process of photolysis of cellulose acetate was studied at room temperature in a wide range of light intensities. The radicals taking part in the photolysis were identified. Acetic acid is shown to be formed in the chain photolysis of acetoxyalkyl radicals. The scheme of photolysis which quantitatively explains the data obtained is suggested.