

УДК 541(14+64):952.943

АНОМАЛЬНО СИЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПРИ ФОТОИНИЦИИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1998 г. В. Б. Иванов, Е. Ю. Хавина

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 10.07.97 г.
Принята в печать 14.08.97 г.

Обнаружен аномально сильный и длительный эффект фотохимического последействия при фотоинициированном дифенилэтандионом окислении блок-сополимера бутадиена со стиролом. Это явление обусловлено взаимодействием продуктов окислительного фотопревращения инициатора и полимера, осуществляющегося с образованием свободных радикалов, способных инициировать цепное окисление полимера. Непосредственно стадия инициирования представляет собой, по-видимому, катализируемый кислотами гомолитический распад пероксиэфира, получающегося при взаимодействии кетонов и альдегидов с перокислотами в реакции Байера–Виллигера.

Для ускорения процессов фотохимического синтеза, модификации и деструкции полимеров широко используют фотоинициаторы, генерирующие свободные радикалы или другие активные частицы и инициирующие таким образом цепные процессы [1, 2]. Результаты непосредственно фотохимического воздействия на полимер в ряде случаев могут быть усилены путем последующих темновых процессов, проводимых как правило с использованием специальных химических реагентов или при повышенных температурах [3, 4]. При осуществлении инициированного фотохимического окисления полимеров при невысоких температурах скорость поглощения кислорода и образования кислородсодержащих продуктов после прекращения действия света резко снижается. В течение короткого промежутка времени наблюдается лишь небольшой эффект фотохимического последействия, обусловленный реакциями с участием радикалов, образовавшихся в фотохимической стадии и постепенно погибающих после выключения света [5].

В настоящей работе при исследовании инициированного дифенилэтандионом (ДФЭД) фотоокисления блок-сополимера бутадиена со стиролом обнаружен аномальный по величине и длительности эффект фотохимического последействия. Рассмотрена феноменология этого нового явления и обсужден его возможный механизм.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-15-97285).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехблочный бутадиен-стирольный термоэластопласт (ТЭП) марки ДСТ-30 опытного производства Воронежского филиала ВНИИСК с $M \sim 1.0 \times 10^5$ и с содержанием связанного стирола 28% очищали переосаждением этанолом из раствора в хлороформе с последующей экстракцией этанолом. Промышленный ПВХ марки М-64 с $M = 6.5 \times 10^4$ и синтезированный в ГОСНИИХлор-проект термическим хлорированием *n*-декана хлорпарафин с содержанием хлора ~50% использовали без дополнительной очистки. Промышленный сополимер этилена и пропилена с приблизительно эквимольным соотношением звеньев этилена и пропилена и $M \sim 1.0 \times 10^5$ марки СКЭП-50 НТ очищали трехкратным переосаждением ацетоном из раствора в бензole. Фотоинициаторы – ДФЭД, ацетат бензоина, бензоин и бензофенон квалификации ч. – дважды перекристаллизовывали из этанола.

Пленки толщиной около 80–140 мкм готовили путем медленного испарения растворителя из раствора полимера в хлороформе, нанесенного на целлофановую подложку, которую затем отслаивали водой. Необходимые добавки вводили в раствор полимера. Концентрацию и толщину пленок выбирали таким образом, чтобы величина оптической плотности на длине волны облучения не превышала 0.15, что обеспечивало практически равномерное протекание реакции по всему объему образца. Пленки облучали на воздухе или в вакууме (остаточное давление ~0.01 мм рт. ст.) светом

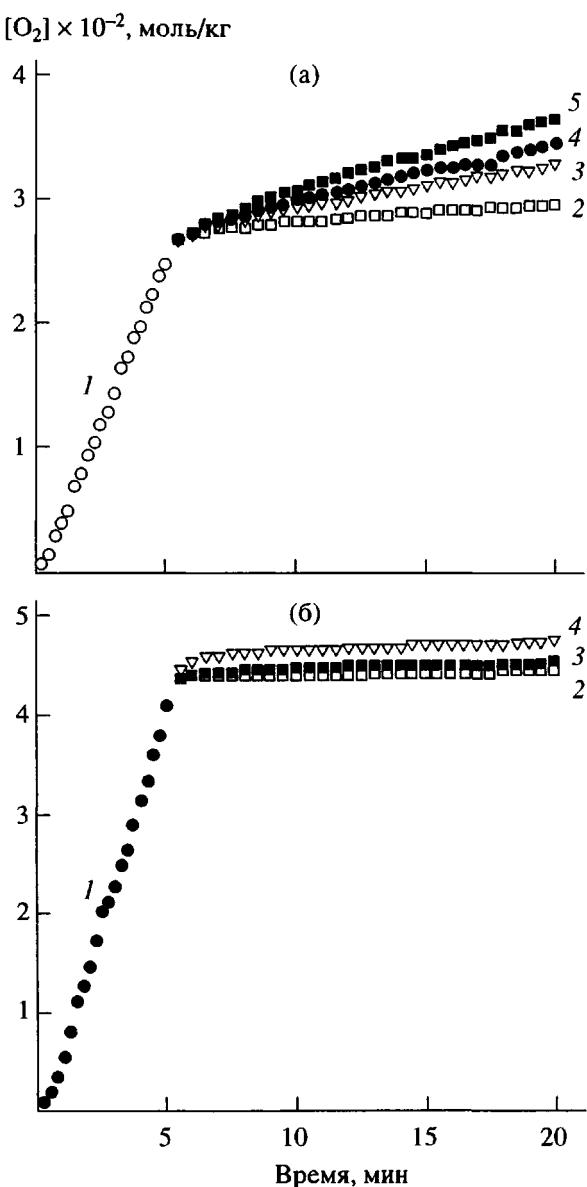


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода для образцов ДСТ-30, содержащих 0.095 моль/кг ДФЭД (а) или 0.11 моль/кг бензофенона (б) при облучении светом (1) и в темновых периодах (2–5) после предварительного облучения на воздухе в течение 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 мин (5). Свет с $\lambda = 405$ нм и $I = 1.3 \times 10^{-6}$ Эйнштейн/(см² мин) (а) или $\lambda = 365$ нм и $I = 7.9 \times 10^{-7}$ Эйнштейн/(см² мин) (б). Толщина пленок 130–140 мкм, температура 20°C.

лампы ДРШ-1000 со светофильтрами УФС6 и БС6 ($\lambda = 365$ нм) или ЖС10 и ПС13 ($\lambda = 405$ нм) в специальной кварцевой ячейке, позволяющей контролировать температуру с точностью до 0.05°C. Интенсивность падающего на образец света определяли с помощью термопары АТ-50.

В необходимых случаях для снижения интенсивности света использовали нейтральные светофильтры НС7 и НС3.

За окислением полимера следили по поглощению кислорода, регистрируемому с помощью манометрической установки с чувствительностью 1×10^{-8} моль или по накоплению гидропероксидных групп, определяемых по величине поглощения при 3450 см^{-1} .

Спектры поглощения образцов в ИК-области регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord IR-75", в УФ- и видимой области – "Specord UV-VIS".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении образцов, содержащих ДФЭД в концентрации ~0.1 моль/кг, светом с $\lambda = 405$ нм, действующим только на фотоинициатор, ДСТ-30 окисляется (рис. 1а, точки 1) и образуются гидропероксидные и гидроксильные (3300 – 3600 см^{-1}), а также карбонильные и карбоксильные (1650 – 1750 см^{-1}) группы. Поглощение кислорода и образование кислородсодержащих групп наблюдали и после выключения света (рис. 1а, точки 2–5), причем скорость поглощения кислорода немного снижалась в течение нескольких первых минут, а затем оставалась практически постоянной в течение десятков минут. Образование кислородсодержащих продуктов, как было показано методом ИК-спектроскопии, осуществлялось с постепенно снижающейся скоростью в течение нескольких десятков часов и приводило к полному окислению полимера (до глубин порядка 1 моль/кг). Более высокое значение темновой скорости окисления непосредственно после выключения света обусловлено вкладом "обычного" эффекта фотохимического последействия, связанного с продолжением цепного процесса с участием радикалов, образовавшихся в фотохимической стадии. Вклад этого процесса быстро падает, так как константа гибели радикалов при фотоокислении ДСТ-30, найденная методом прерывистого облучения, составляет 1.1×10^3 кг/(моль с) [6]. Небольшой вклад этого "обычного" эффекта фотохимического последействия можно наблюдать и при использовании других фотоинициаторов, например бензофенона (рис. 1б). Однако в последнем случае скорость темнового окисления, регистрируемого через 5–30 мин после прекращения облучения, на ~1 порядок меньше, чем при использовании

в качестве фотоинициатора ДФЭД (рис. 1б). Природа "аномального" по величине и длительности эффекта фотохимического последействия в образцах, содержащих ДФЭД, в отличие от "обычного" эффекта не ясна. Понятно, однако, что ее надо связывать с составом продуктов фотопревращения этого инициатора, так как глубины и состав продуктов окисления полимера при использовании инициаторов разной природы в сопоставимых условиях (ср., например, прямые 1 на рис. 1а и 1б), практически одинаковы.

Величина "аномального" эффекта фотохимического последействия в отличие от обычного при не слишком глубоких степенях превращения определяется дозой поглощенного света (рис. 2). При более глубоких превращениях величина эффекта достигает максимума и далее снижается. Это явление достаточно тривиально и объясняется торможением на глубоких стадиях, когда конверсии сравнимы с начальным содержанием реакционнспособных групп. Зависимость эффекта от дозы $D = It$ при варьировании интенсивности света I и начальной концентрации инициатора подтверждает гипотезу о ключевой роли продуктов фотопревращения инициатора, особенно учитывая то обстоятельство, что при достаточно больших скоростях инициирования, использованных в работе, скорости окисления данного полимера пропорциональны корню квадратному из интенсивности поглощенного света I_n , и следовательно, глубина окисления полимера пропорциональна $I_n^{1/2} t$.

Предварительное облучение в вакууме не влияет на величину "аномального" эффекта фотохимического последействия (рис. 2). Это свидетельствует о том, что продукты превращения фотоинициатора, ответственные за эффект, образуются только в присутствии кислорода. Дополнительным качественным подтверждением сказанного является отсутствие заметного роста скорости темнового окисления при сложении двух пленок, одна из которых представляет собой фотохимически окисленный полимер, содержащий бензофенон, а другая – облученный в вакууме полимер, содержащий ДФЭД.

На рис. 3 приведена зависимость скорости "аномального" эффекта фотохимического последействия от температуры (прямая 1). Видно, что эта зависимость удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Энергия активации процесса составляет 39 ± 4 кДж/моль. Энергия активации фотоокисления в том же температурном интервале равна 23 ± 2 кДж/моль (прямая 2), что значительно больше энергий активации обычных фотохимических реакций в растворах, но совпадает по величине с энергией активации инициированного 2,6-ди-

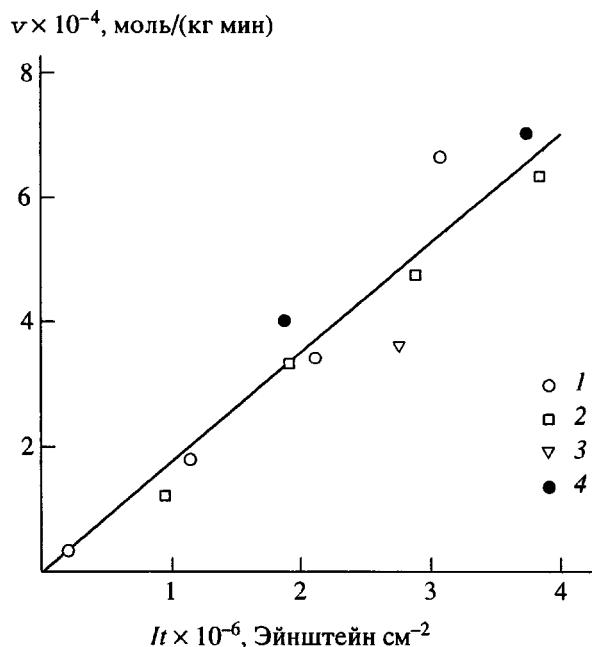


Рис. 2. Зависимость скорости термического окисления DCT-30 от дозы поглощенного света после предварительного облучения на воздухе образцов, содержащих 0.095 (1, 2) или 0.19 моль/кг дифенилэтандиона (3, 4) светом с $\lambda = 405$ нм и $I = 1.3 \times 10^{-6}$ (1, 2), 6.9×10^{-6} (3) или 8.7×10^{-7} Эйнштейн/(см² мин) (4). Точки 2 получены для образцов, дополнительно облученных первоначально в вакууме светом с $\lambda = 405$ нм и дозой 8.3×10^{-5} Эйнштейн/см².

трет-бутилантрахиноном фотоокисления бутилкаучука [7]. Поскольку значения кинетических параметров окисления сополимеров бутадиена и бутилкаучука намного отличаются, можно полагать, что величины энергии активации фотоокисления определяются главным образом клеточными эффектами стадии инициирования. Следовательно, и энергия активации "аномального" эффекта фотохимического последействия определяется преимущественно стадией инициирования. Это, как нам представляется, имеет важное значение при анализе возможного механизма инициирования, поскольку существует весьма мало термических реакций, приводящих к образованию свободных радикалов, которые осуществляются с такими низкими энергиями активации.

На основании анализа рассмотренных выше результатов и литературных данных о термической устойчивости различных продуктов можно предположить, что обнаруженный нами эффект длительного фотохимического последействия обусловлен свободнорадикальным каналом реакции окисления кетонов перокислотами (реакции

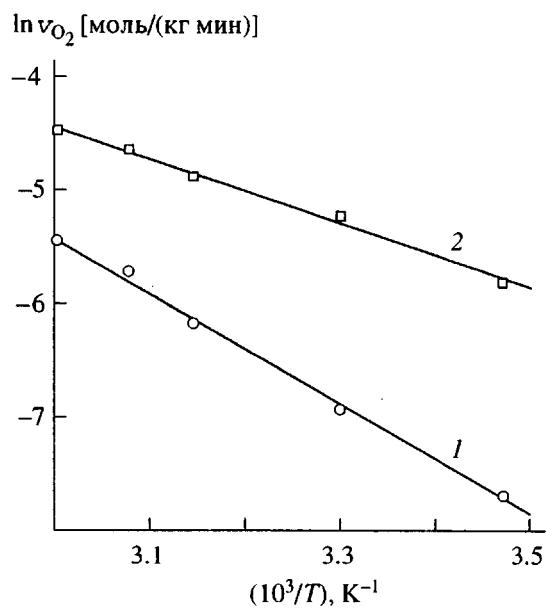
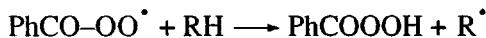
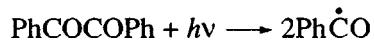
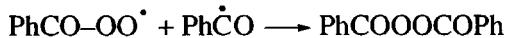


Рис. 3. Зависимость скорости термического (1) и фотохимического (2) окисления ДСТ-30 от температуры. При изучении темнового окисления каждый из образцов, содержащий по 0.095 моль/кг ДФЭД, предварительно облучали на воздухе при 20°C светом с $\lambda = 405$ нм и $I = 1.3 \times 10^{-6}$ Эйнштейн/(см² мин) в течение 5 мин.

Байера–Виллигера) [8]. По аналогии с образованием перкислот при окислении альдегидов, осуществляющегося по свободнорадикальному механизму с участием ацильных радикалов [9, 10], пербензойная кислота PhCOOOH, вероятно, образуется при фотолизе ДФЭД по следующему механизму:



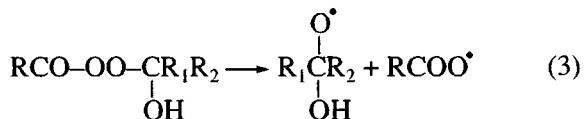
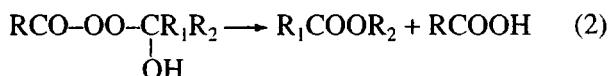
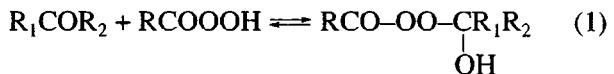
В качестве подтверждения образования радикалов Ph $\dot{\text{C}}\text{O}$ и PhCO–OO $^\cdot$ в полимерных матрицах с высокой молекулярной подвижностью можно рассматривать накопление бензоилпероксида PhCOOCOPh, образующегося в пластифицированном ПВХ и СКЭП, по-видимому, в результате реакции



Бензоилпероксид идентифицирован нами методом ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{O}-\text{O}} = 997 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}-\text{O}} = 1792$ и 1768 см^{-1} [11]). Обнаружено, что он является основным продуктом превращения ДФЭД в этих матрицах и накапливается с квантовым выходом около 0.001. В образце ДСТ-30, содержащем более реакционноспособные группы, выход бензоилпероксида, как и следовало ожидать, резко снижается, по-видимому, из-за взаимодействия радикалов PhCO–OO $^\cdot$ с полимером.

Карбонильные группы различной структуры, преимущественно относящиеся к макрокетонам, регистрируются в окисляющихся образцах методом ИК-спектроскопии. Эти группы образуются при индуцированном фотоинициатором и радикалами распаде гидропероксидных групп, а также, по-видимому, и при обрыве цепей окисления.

Окисление кетонов перкислотами осуществляется по общей схеме



В работе [8] определены энергии активации и значения констант скорости реакций (1)–(3) при окислении циклогексанона перлауриновой кислотой. Из полученных в ней результатов следует, что энергия активации процесса в целом соответствует энергии активации стадии (3) и составляет 39 ± 2.4 кДж/моль. Найденное нами значение 39.2 кДж/моль (рис. 3) удивительно хорошо совпадает с этой величиной. Эффективная константа скорости реакции $k_{\text{эфф}} = k_3 K$ ($K = k_{-1}/k_1$ – константа равновесия для стадии (1)), составляет при 20°C, по данным работы [8], $4.6 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. С использованием этого значения при $[\text{RCOOOH}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/кг получаем для скорости инициирования величину 4.6×10^{-9} моль/(кг с). Учитывая, что при малых скоростях инициирования длина цепи окисления ДСТ-30 постоянна и составляет 310 звеньев [12], окисление должно протекать со скоростью около 1×10^{-4} моль/(кг мин). Это значение несколько меньше экспериментально наблюдаемых скоростей окисления в тем-

новой стадии после предварительного облучения (см. данные рис. 1–3). Более высокие скорости реакции в условиях эксперимента, по-видимому, связаны с катализом карбоновыми кислотами, образующимися как в процессе окисления полимера, так и в результате превращения пербензойной кислоты. Для достижения необходимых скоростей окисления, как показывают оценки с использованием значения константы скорости катализированного карбоновой кислотой процесса (7.1×10^{-4} кг/(моль с) [8]), достаточно концентрации кислоты около 0.1 моль/кг. Кроме того, следует, вероятно, учитывать и более высокую активность в реакции Байера–Виллигера альдегидов, а также кетонов с системой сопряженных связей [13]. Бензальдегид, в частности, является одним из основных продуктов фотолиза ДФЭД, а α,β -ненасыщенные кетоны, наряду со спиртами, представляют собой основные конечные продукты окисления полидиенов.

Важным качественным аргументом в пользу рассматриваемого механизма является снижение величины эффекта фотохимического последействия в присутствии 3.3 ммоль/кг 1-хлор-4-пропокситиоксантона, поскольку известно, что ароматические сульфиды способны эффективно и быстро разлагать перокислоты [8]. Дополнительным косвенным подтверждением предложенного механизма является наличие заметных, хотя и существенно меньших по величине, чем для ДФЭД, эффектов фотохимического последействия для окисления ДСТ-30, инициированного бензоином и ацетатом бензоина, которые также образуют ацильные радикалы при фотолизе.

Таким образом, первичное действие фотоинициаторов окисления может быть заметно усилено в результате протекающих при невысоких температурах вторичных темновых свободнорадикальных процессов, инициируемых продуктами окислительного превращения инициатора и полимера. Это явление можно рассматривать как своеобразный автосинергизм фотоинициатора, когда действие фотоинициатора усиливается продуктами его превращения.

Кроме теоретического, данное явление может представлять и определенный практический интерес, в частности, при разработке систем с химическим проявлением изображения. Его нужно также учитывать при выборе инициирующих си-

стем для фотохимического сшивания полимерных и олигомерных композиций.

Ацильные радикалы, как предполагают [14], являются промежуточными продуктами и при неинициированном превращении ряда полимеров, например поликарбоната, поэтому обнаруженное в данной работе явление, возможно, имеет и более общее значение.

Авторы выражают признательность О.Т. Ка-саикиной за стимулирующие обсуждения результатов в ходе выполнения работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rabek F., Ranby B. Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers. Theory and Applications. New York: Wiley, 1987.
2. Monroe B.M., Weed G.C. // Chem. Rev. 1993. V. 39. № 2. P. 435.
3. Светочувствительные полимерные материалы / Под ред. Ельцова А.В. Л.: Химия, 1985.
4. Ito H., Ueda M., Ito T. // J. Photopolym. Sci. Technol. 1990. V. 3. № 3. P. 335.
5. Марголин А.Л., Македонов Ю.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 217.
6. Иванов В.Б., Буркова С.Г., Морозов Ю.Л., Шляпинтох В.Я. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 5. С. 1330.
7. Ivanov V.B., Ovchinnikov V. // Int. Rubbers Conf. Moscow. 1994. V. 2. P. 650.
8. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 2. С. 287.
9. Уотерс Ч. Химия свободных радикалов. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
10. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972.
11. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 265.
12. Иванов В.Б., Буркова С.Г., Морозов Ю.Л., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 11. С. 852.
13. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 450.
14. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1976.

Anomalously Strong Photochemical Afteraction during the Photoinitiated Oxidation of Polymers

V. B. Ivanov and E. Yu. Khavina

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

Abstract—The effect of anomalously strong and prolonged photochemical afteraction was observed during the oxidation of a butadiene-styrene block copolymer photoinitiated in the presence of diphenylethanedione. The phenomenon is explained by interaction between the products of oxidative photoconversion of the initiator and polymer. The interaction leads to the formation of free radicals capable of initiating chain oxidation of the polymer. The initiation stage probably involves an acid-catalyzed homolytic decay of a peroxyester formed upon the interaction of ketones and aldehydes with peracids via the Baeyer–Villiger reaction.