

УДК 541(64+14):547.567

МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КЕТОНОВ И ХИНОНОВ В ПОЛИМЕРАХ В ПРИСУТСТВИИ α -ГАЛОИДМЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ¹

© 1999 г. В. Б. Иванов, Е. Ю. Хавина

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

Поступила в редакцию 16.06.98 г.

Принята в печать 10.08.98 г.

Обнаружено, что 1,4-бис-(трихлорметил)бензол и 1,4-бис-(бромметил)бензол значительно увеличивают скорости накопления алкильных радикалов, а также поглощения O_2 и накопления карбонильных групп при облучении УФ-светом в вакууме или на воздухе пленок ПС или ПММА, содержащих бензофенон или антракиноны. Эффект синергизма зависит от общего содержания и соотношения концентраций компонентов, а также от спектрального состава света. В вакууме синергизм выражен значительно сильнее, чем в присутствии O_2 . Предложен механизм явления, учитывающий увеличение скорости инициирования вследствие возрастания выхода радикалов из клетки в результате индуцированного радикалами первичных радикальных пар распада галоидметилароматических соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование синергических систем фотоинициаторов представляет значительный интерес не только с практической, но и с научной точки зрения, поскольку установление механизма их действия способствует более глубокому пониманию химических и физических явлений, лежащих в основе фотохимического синтеза и превращения высокомолекулярных соединений. Однако, несмотря на значительное число публикаций в этой области (см., например, обзор [1] и цитированную в нем литературу), до настоящего времени установлены механизмы действия лишь немногих систем, в частности смесей ароматических кетонов и третичных аминов. При этом исследования направлены преимущественно на анализ фотополимеризации и не учитывают особенностей процессов в твердых полимерах, что отчасти обусловлено широким использованием жидких фотополимеризующихся систем на основе мономеров или олигомеров. Ясно однако, что необходимо знание особенностей фотоиндуцированных процессов и в твердых телах, учитывая, в частности, важность изучения процессов до глубоких степеней превращения мо-

номеров, а также процессов фотодеструкции и фотомодификации полимеров.

В предварительном сообщении [2] рассмотрен обнаруженный нами значительный эффект синергизма в системе бензофенон (I)–1,4-бис-(трихлорметил)бензол (гексахлор-*n*-ксилол) (II) в ПС и высказано предположение, что этот эффект обусловлен новым, не обсуждавшимся ранее механизмом, заключающимся в увеличении выхода радикалов из клетки за счет химического взаимодействия радикальной пары, образующейся при фотовосстановлении соединения I полимером, с соединением II.

В настоящей работе приведены новые результаты, свидетельствующие об общем характере обнаруженного явления, а также получены дополнительные экспериментальные данные, подтверждающие выдвинутую ранее гипотезу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный ПС с $M \sim 3 \times 10^5$ и ПММА с $M \sim 1 \times 10^4$ марки Дакрил-2М. Трехблочный бутадиен-стирольный термоэластопласт (ТЭП) марки ДСТ-30 опытного производства Воронежского филиала ВНИИСК с

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

$M \sim 1 \times 10^5$ и с содержанием связанного стирола 28% очищали переосаждением этанолом из раствора в хлороформе с последующей экстракцией этанолом. Соединение I квалификации х. ч., 2,6-ди-*трет*-бутилантрахинон (III) квалификации ч. и 1,4-бис-(дигрометил)бензол (IV) очищали перекристаллизацией из этанола, а технический 2-хлорантрахинон (V) – из хлороформа. Технический 1,4-бис-(трихлорметил)бензол хроматографировали на Al_2O_3 , активированном угле и многократно перекристаллизовывали из гексана.

Пленки толщиной ~30 мкм готовили медленным испарением растворителя из раствора в метиленхлориде (х. ч.) по методике [2].

Образцы облучали на воздухе или в вакууме светом $\lambda = 365$ нм, выделяемым из общего излучения Hg-лампы высокого давления ДРШ-1000 светофильтрами БС6 и УФС6, а также светом с $\lambda > 300$ нм или $\lambda > 360$ нм лампы ДРШ-120 в везерометре, разработанном в ИХФ РАН. Интенсивность падающего на образцы света измеряли с помощью термоэлемента АТ-50.

Фотоокисление ПС регистрировали манометрическим методом с помощью специальной установки с терmostатируемой кварцевой ячейкой, имеющей чувствительность около 2×10^{-8} моль, а также методом ИК-спектроскопии по накоплению карбонильных групп (1720 cm^{-1}). При расчете концентраций карбонильных групп полагали, что их коэффициент экстинкции совпадает с коэффициентом экстинкции соединения I.

Спектры фосфоресценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра, состоящего из источника света (Хе-лампа ДКСШ-150), монохроматора возбуждения SPM-2, терmostатированного кюветного отделения, монохроматора регистрации МС-80 и регистрирующей системы (ФЭУ-128 и самописец К-2-1). Пленочные образцы в специальных держателях помещали под углом 45° к падающему световому лучу. Спектры поглощения в УФ- и видимой области регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord UV-Vis", в ИК-области – "Specord IR-75". Спектры ЭПР алкильных радикалов записывали на приборе ЭПР-В и "Radiopan".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При фотолизе в вакууме образцов ПС, содержащих смеси соединений I и II, в отличие от образцов, содержащих только соединение I, накапливаются алкильные радикалы (синглет с $\Delta H = 1.7 \text{ мTл}$ [3]), причем начальная скорость процесса пропорциональна концентрации соединения II

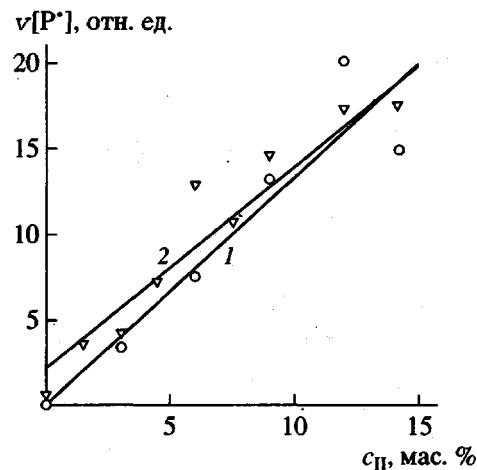


Рис. 1. Увеличение начальной скорости накопления алкильных радикалов с ростом концентрации соединения II при облучении светом с $\lambda = 365$ нм пленок ПС (1) или ПММА (2), содержащих соединение I в концентрации 1 (1) и 2 мас. % (2).

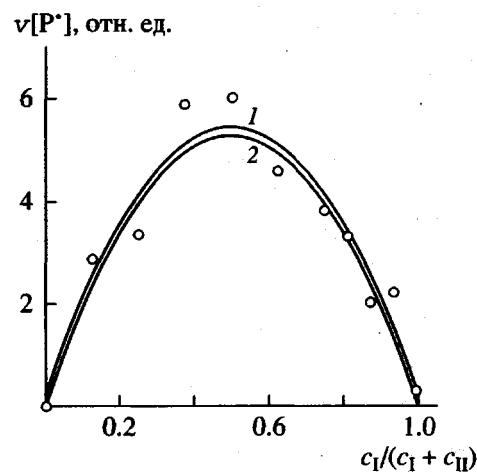


Рис. 2. Зависимость начальной скорости накопления алкильных радикалов от массовой доли соединения I в смеси I и II с суммарной концентрацией 4 мас. % при облучении пленок ПС светом с $\lambda = 365$ нм. Точки – эксперимент, кривая 1 – парабола вида $ax^2 + bx + c$, проведенная через экспериментальные точки, кривая 2 – расчет по уравнению (3) с использованием значения параметра $k_{I,\text{II}} \alpha c_0^2 = 21.1$, полученного по данным рис. 1 (прямая 1).

(рис. 1, прямая 1). При варьировании соотношения концентраций соединений I и II при постоянном их суммарном содержании зависимость скорости накопления радикалов от доли одного из компонентов имеет максимум (рис. 2), типичный

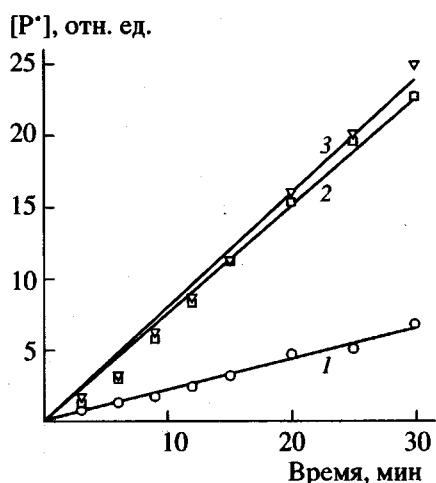


Рис. 3. Кинетические кривые накопления алкильных радикалов при облучении светом с $\lambda = 365$ нм пленок ПС, содержащих соединение V (0.25%) (1) или смесь соединения V (0.25%) с IV (2.0%) (2) или с соединением II (2.0%) (3).

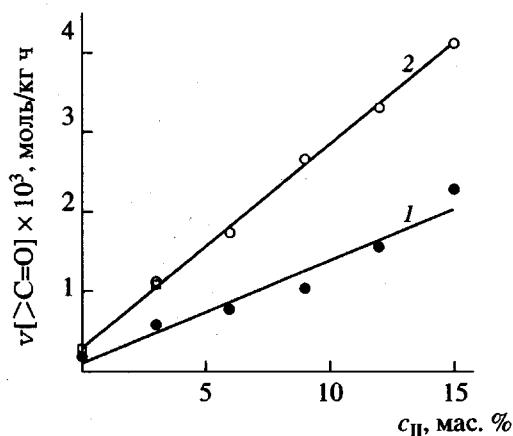


Рис. 4. Увеличение начальной скорости накопления карбонильных групп при облучении пленок ПС, содержащих 1% соединения I в везерометре светом с $\lambda > 360$ нм (1) или полным светом лампы ДРШ-120 ($\lambda > 300$ нм) (2) с ростом концентрации соединения II.

для синергических систем. Это явление носит достаточно общий характер и наблюдается и в других стеклообразных полимерах, например, в ПММА (рис. 1, прямая 2), а также для смесей соединений V с II или IV в ПС (рис. 3). В то же время, соединения II и IV практически не влияют на выход радикалов в ТЭП, в котором в отличие от ПС [4, 5], соединение I является весьма эффективным фотоинициатором [6].

Галоидметилароматические соединения заметно увеличивают и скорость фотоокисления

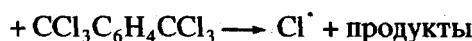
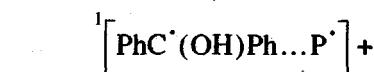
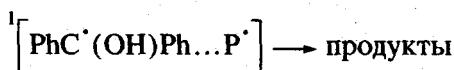
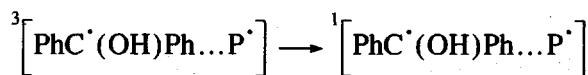
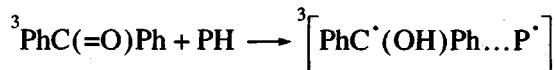
ПС, инициируемого добавками соединений I, III или V (рис. 4, 5). В этих случаях зависимость скорости от концентрации соединений II и IV, как и при фотолизе, оказывается линейной (рис. 4). Синергизм при фотоокислении, однако, выражен в меньшей степени, чем при фотолизе (ср., например, рис. 2 и 5). В значительной мере это обусловлено тем, что при фотоокислении кетоны и хиноны являются достаточно эффективными фотоинициаторами. Особенно хорошо это видно на примере соединения I, которое в вакууме практически не действует как фотоинициатор (рис. 1 и 2), в то время как на воздухе довольно эффективно инициирует процесс окисления (рис. 4 и 5, точки в отсутствие соединения II). При облучении длинноволновым светом, когда инициирующее действие галоидметилароматического соединения практически не проявляется, синергизм выражен значительно сильнее (рис. 5, кривая 1, повышение эффективности по сравнению с аддитивным при $c_1/(c_1 + c_{II}) = 0.5$ на 136%), чем при облучении полным светом (рис. 5, кривая 2, повышение эффективности по сравнению с аддитивным при $c_1/(c_1 + c_{II}) = 0.5$ на 52%).

Как и следовало ожидать, с учетом результатов, полученных при фотолизе образцов ТЭП, содержащих смеси соединений I и II, а также V и II или IV, соединения II и IV практически не усиливают действие I и V при фотоокислении данного полимера.

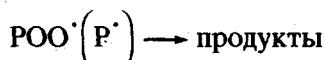
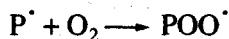
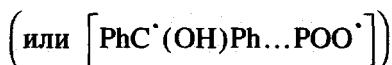
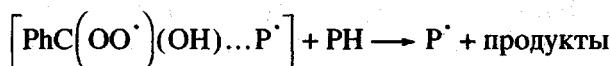
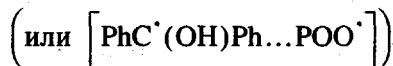
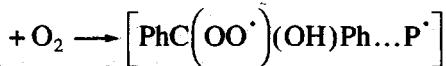
Из приведенных на рис. 6 данных следует, что фосфоресценция соединения I очень слабо тушится добавками соединения II. Аналогичные результаты получены при изучении тушения фосфоресценции III добавками IV. Отметим, что зависимость относительной интенсивности фосфоресценции от концентрации тушителя является линейной, а не описывается уравнением Перрена, характерным для тушения триплетных состояний (а также и тушения синглетных состояний, осуществляющегося по механизму переноса электрона) в твердой фазе [7]. Обнаруженная нами линейная зависимость для тушения фосфоресценции, однако, хорошо согласуется с линейными зависимостями для скоростей процесса от концентрации галоидметилароматического соединения при постоянной концентрации соединений I или III.

В предварительном сообщении [2] было сделано предположение, что синергизм в рассматриваемых системах обусловлен увеличением выхода радикалов в объем (и следовательно, скорости инициирования) при индуцированном радикалами первичной радикальной пары распаде галоидметилароматического соединения. Этот процесс осуществляется, по-видимому, с образованием

небольших по размеру радикалов, имеющих относительно большие коэффициенты диффузии даже в стеклообразных полимерах. Для смеси соединений I и II в ПС, в частности, можно предложить следующую схему процесса:



В присутствии O_2 необходимо учитывать также и возможность выхода радикалов из клетки за счет реакций



Радикальные пары с широким спектром времен жизни регистрируются в стеклообразных полимерах методом лазерного фотолиза [8, 9], а

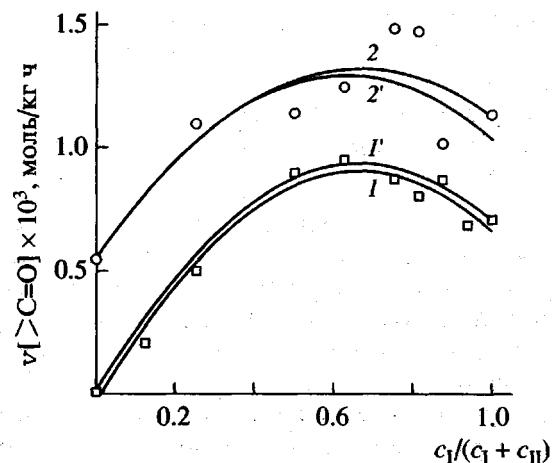


Рис. 5. Зависимость начальной скорости накопления карбонильных групп от массовой доли соединения I в смеси I и II с суммарной концентрацией 4 мас. % при облучении пленок ПС в везерометре светом с $\lambda > 360$ нм (1) или полным светом лампы ДРШ-120 ($\lambda > 300$ нм) (2). Точки – эксперимент, кривые 1 и 2 – параболы вида $ax^2 + bx + c$, проведенные через экспериментальные точки; 1' – расчет по уравнению (5) с использованием значений $k_{I,0}c_0 = 0.680$ и $(k_{I,II} - k_I)\alpha c_0^2 = 2.08$, найденных по данным рис. 4 (прямая 1); 2' – расчет по уравнению (6) с использованием значений $k_I c_0 = 0.976$, $k_{II}c_0 = 0.544$ и $(k_{I,II} - k_I - k_{II})\alpha c_0^2 = 1.98$, найденных по данным рис. 4 (прямая 2) и с учетом предположения, что эффективность соединения II при индивидуальном использовании пропорциональна концентрации.

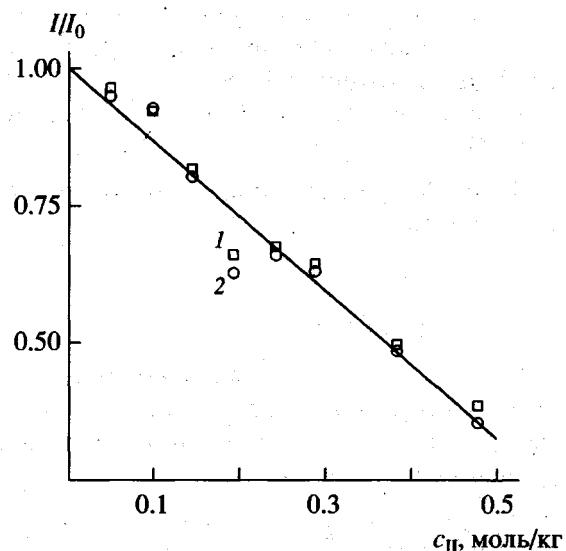
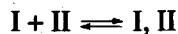


Рис. 6. Тушение фосфоресценции соединения I в присутствии соединения II в ПММА. Длина волны возбуждения 360 нм, анализ при 479 нм (1, плечо) или при 447 нм (2, максимум), вакуум. Концентрация соединения I во всех опытах 1 мас. % (0.055 моль/кг).

широко известные представления об индуцированном радикалами распаде полигалоидных соединений [10] используют для объяснения синергизма в тройной системе кетон–амин–галогенсодержащее соединение при фотополимеризации в растворах [11].

Как отмечалось выше, важной кинетической особенностью рассматриваемых систем является линейная зависимость скорости от концентрации соединений II или IV при постоянной концентрации кетона I или хиона III. Для ее объяснения необходимо предположить, что изученные добавки концентрируются в дефектах полимерного стекла, в формировании которых они сами принимают участие. С формальной точки зрения это аналогично образованию слабых комплексов между соединениями I и II:



Рассмотрим модель, в соответствии с которой молекулы соединения I распределяются между дефектами, самопроизвольно образующимися при формировании полимерного стекла, и дефектами, возникающими только при формировании стекла с добавкой соединения II с константой распределения α . Тогда

$$c_{I,II} = \alpha c_{I,0} c_{II,0}, \quad c_I = c_{I,0} - \alpha c_{I,0} c_{II,0},$$

$$c_{II} = c_{II,0} - \alpha c_{I,0} c_{II,0}, \quad c_0 = c_I + c_{II} + 2\alpha c_{I,0} c_{II,0},$$

где $c_0 = c_{I,0} + c_{II,0}$, $c_{I,0}$ и $c_{II,0}$ – концентрации фотоинициаторов, вводимые в полимерную пленку, а c_I , c_{II} и $c_{I,II}$ – концентрации “индивидуальных” и образующих реакционноспособные пары (или более крупные ассоциаты) молекул фотоинициаторов I и II.

В общем случае для скорости фотоинициирования v получаем

$$\begin{aligned} v &= k_I c_I + k_{II} c_{II} + k_{I,II} c_{I,II} = \\ &= k_I c_{I,0} + k_{II} c_{II,0} + (k_{I,II} - k_I - k_{II}) \alpha c_{I,0} c_{II,0} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь k_I , k_{II} и $k_{I,II}$ – эффективные константы скорости фотохимических процессов с участием “свободных” молекул фотоинициаторов и их более реакционноспособных пар.

Рассмотрим основные частные случаи, когда синергизм в системе двух инициаторов возможен.

1. Фотоинициирующая активность пар I-II существенно выше, чем I и II ($k_{I,II} \gg k_I \sim k_{II}$). Из уравнения (1) имеем

$$v = k_{I,II} \alpha c_{I,0} c_{II,0} \quad (2)$$

Следовательно, при постоянной концентрации соединения I скорость процесса пропорциональна концентрации соединения II, что и наблюдается экспериментально (рис. 1, прямая 1) при фотолизе ПС. При варьировании соотношения I : II при постоянной суммарной концентрации фотоинициаторов c_0

$$v = k_{I,II} \alpha c_{I,0} (c_0 - c_{I,0}) \quad (3)$$

Уравнение (3) как функция $c_{I,0}$ соответствует параболе, ветви которой направлены вниз, а вершина находится в точке $c_{I,0}^{\max} = c_0/2$, что соответствует примеру, рассмотренному на рис. 2.

2. Фотоинициатор I усиливается в присутствии соединения II, которое в данных условиях не является инициатором ($k_{I,II} > k_I \gg k_{II}$). Из уравнения (1) следует

$$v = k_I c_{I,0} + (k_{I,II} - k_I) \alpha c_{I,0} c_{II,0} \quad (4)$$

В соответствии с выражением (4) при постоянной концентрации соединения I скорость процесса линейно зависит от концентрации соединения II, что наблюдается экспериментально при фотоокислении ПС (рис. 4). В этом случае при варьировании соотношения I и II при постоянной суммарной концентрации фотоинициаторов c_0

$$v = k_I c_{I,0} + (k_{I,II} - k_I) \alpha c_{I,0} (c_0 - c_{I,0}) \quad (5)$$

Уравнение (5) соответствует параболе, ветви которой направлены вниз, а вершина находится в точке $c_{I,0}^{\max} = k_I / [2(k_{I,II} - k_I)\alpha] + c_0/2$, т.е. смешена по сравнению с рассмотренным выше случаем (1) в область более высоких концентраций соединения I (рис. 5, кривая 1).

3. Оба компонента I и II являются фотоинициаторами, хотя и уступают по эффективности парам I-II ($k_{I,II} > k_I \sim k_{II}$). Из уравнения (1) следует, что при постоянной концентрации соединения I скорость процесса, как и в предыдущих случаях, линейно зависит от концентрации соединения II. Отсечение на оси ординат, естественно, также определяется только концентрацией и активностью соединения I и составляет $k_I c_{I,0}$. Однако наклон этой зависимости составляет в данном случае $k_{II} + (k_{I,II} - k_I - k_{II}) \alpha c_{I,0}$. При варьировании соотношения I и II при постоянной их суммарной концентрации для скорости процесса имеем

$$\begin{aligned} v &= k_I c_{I,0} + k_{II} (c_0 - c_{I,0}) + \\ &+ (k_{I,II} - k_I - k_{II}) \alpha c_{I,0} (c_0 - c_{I,0}) \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнение (6) соответствует параболе, ветви которой направлены вниз, а вершина находится в

точке $c_{I,0}^{\max} = (k_I - k_{II})/[2(k_{I,II} - k_I - k_{II})\alpha] + c_0/2$. Экспериментальные результаты, соответствующие этому случаю, представлены на рис. 5 (кривая 2).

Кроме рассмотренного количественного соответствия экспериментальных данных кинетической модели, предложенной на основании разработанного нового механизма синергизма, имеется и ряд других результатов, качественно подтверждающих механизм.

Квантовые выходы фотоокисления ПС, рассчитанные на поглощаемый соединениями I и III свет, линейно возрастают с увеличением содержания соединений II или IV в смеси (рис. 7), в то время как для скоростей окисления тех же образцов наблюдаются максимумы (рис. 5).

Скорости расходования соединений I или III в образцах, содержащих смеси I и II или III и IV при их постоянной суммарной концентрации, равной 4 мас. %, пропорциональны концентрации I или III (рис. 8) и не зависят от содержания соединений II или IV.

При облучении светом с $\lambda = 365$ нм в вакууме образцов, содержащих смесь I и II, в отличие от образцов, содержащих только соединения I или II, зарегистрировано выделение HCl.

Таким образом, синергизм изученных фотоинициаторов при фотолизе и фотоокислении стеклообразных полимеров может быть объяснен общим механизмом, связанным с увеличением выхода радикалов из клетки за счет химического взаимодействия радикальной пары, образующейся при фотовосстановлении кетонов или хинонов с галоидметилароматическим соединением, осуществляющегося с образованием небольших химически активных радикалов, являющихся, по-видимому, атомами Cl^{\cdot} или Bg^{\cdot} . В соответствии с таким механизмом синергизм выражен тем сильнее, чем ниже собственная фотохимическая активность инициаторов, поэтому при фотоокислении полимеров, когда активность кетонов и хинонов возрастает вследствие химического выхода радикалов из клетки из-за реакций с участием кислорода воздуха, синергизм значительно меньше, чем при фотолизе.

Два аспекта работы могут иметь общее значение для более широкого круга объектов, чем непосредственно рассмотренные выше.

Выход радикалов из клетки может повышаться в присутствии соединений и других классов, для которых также возможен синергизм по предложенному механизму.

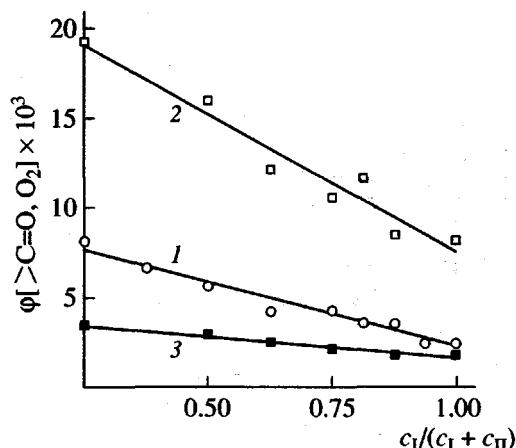


Рис. 7. Изменение квантовых выходов накопления карбонильных групп (1) и поглощения кислорода (2, 3) при увеличении содержания соединений I или III в смеси I и II или III и IV. Облучение в везерометре светом с $\lambda > 360$ нм (1) или ртутной лампой с $\lambda = 365$ нм (2, 3) на воздухе пленок ПС при суммарной концентрации инициаторов 4 мас. %.

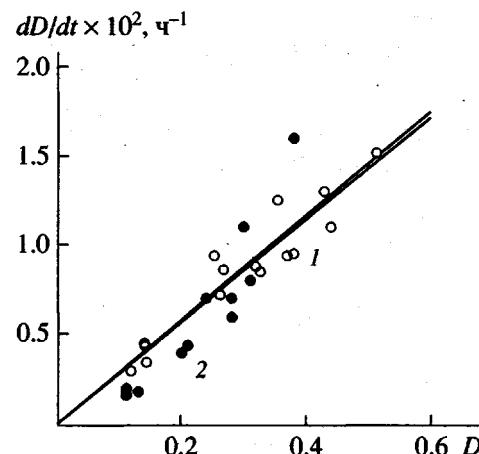


Рис. 8. Увеличение скорости расходования соединений I (1) или III (2) с ростом концентрации (оптической плотности при 1680 см⁻¹) при различных соотношениях I и II или III и IV при суммарной концентрации 4 мас. % при экспонировании в везерометре ($\lambda > 300$ нм).

Обнаруженные в работе линейные зависимости влияния галоидметилароматических соединений на фотохимическую активность и люминесценцию кетонов и хинонов, свидетельствующие о неравномерном распределении добавок, дают важную новую информацию о природе и характеристиках допированных полимерных стекол и могут послужить основой для разработки новых методов исследования и регулирования их структуры и свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monroe B.M., Weed G.C. // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 2. P. 435.
2. Иванов В.Б., Хавина Е.Ю. // Пласт. массы. 1998. № 1. С. 35.
3. Torikai A., Takeuchi T., Fueki K. // Polym. Photochem. 1983. V. 3. № 4. P. 307.
4. Иванов В.Б., Гавалян В.Б., Бутягин Г.П., Шляпинтох В.Я. // Пласт. массы. 1976. № 2. С. 76.
5. Иванов В.Б., Бутягин Г.П., Шляпинтох В.Я. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 3. С. 645.
6. Иванов В.Б., Хавина Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 205.
7. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. С. 40, 286.
8. Левин П.П., Кузьмин В.А., Иванов В.Б., Селихов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 9. С. 1742.
9. Куценова А.В., Кутыркин В.А., Левин П.П., Иванов В.Б. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 360.
10. Abramson F.P., Buckhold B.M., Firestone R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 9. P. 2285.
11. Fouassier J.-P., Erddalane A., Morlet-Savary F., Sumiyoshi I., Harada M., Kawabata M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 12. P. 3349.

Mechanism of the Ketone and Quinone Efficiency Enhancement in Polymers in the Presence of α -Halogenomethylaromatic Compounds

V. B. Ivanov and E. Yu. Khavina

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

Abstract—The presence of 1,4-bis(trichloromethyl)benzene or 1,4-bis(bromomethyl)benzene in PS or PMMA films containing benzophenone or anthraquinones markedly increases the rates of alkyl radical accumulation, O₂ absorption, and carbonyl group accumulation in samples under the UV irradiation in vacuum or in air. The synergistic effect depends both on the total content and on the ratio of concentrations of the components, as well as on the UV radiation spectrum. The synergism is much more pronounced in vacuum than in the presence of oxygen. A mechanism explaining the phenomenon is proposed, which takes into account a growth in the initiation rate related to the increasing escape of radicals from the cage as a result of the decomposition of halogenomethylaromatic compounds induced by radicals of the primary radical pairs.