

УДК 541(64+515)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТА ГЕМИНАЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ КЕТИЛЬНЫХ И АМИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДОМ ПММА

© 2008 г. В. Б. Иванов, Е. Ю. Хавина

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 05.06.2007 г.

Принята в печать 27.03.2008 г.

Изучены закономерности образования и рекомбинации радикальных пар при фотовосстановлении бензофенона дифениламином в твердом ПММА. На основании анализа концентрационных зависимостей выхода продуктов рекомбинации (триарилметанового красителя или триарилкарбинола) установлено, что реакция протекает лишь в относительно больших локальных участках с эффективным радиусом ~1.4 нм. В отличие от реакции тушение фосфоресценции кетона амином, приводящее к возникновению первичных радикальных пар, осуществляется практически в каждом участке молекулярного размера с радиусом ~1.0 нм, содержащем исходные реагенты. В пленках, полученных из хлорсодержащих растворителей, важными побочными процессами являются деструкция ПММА с образованием концевых макрорадикалов и дегидрохлорирование. Эти процессы являются основной причиной значительного по масштабу и длительности фотохимического последействия. Отсутствие заметных магнитных эффектов свидетельствует о том, что определяющим фактором эволюции радикальных пар является не спиновая, а молекулярная динамика реагирующих частиц и их локального окружения.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования химических процессов с участием низкомолекулярных веществ в твердых полимерных системах обусловлена их значимостью для регулирования физических и химических свойств, а также стабильности полимерных материалов.

Наиболее важны и распространены свободно-радикальные процессы, изучению которых посвящено большое число работ [1, 2]. Многие из них направлены на исследование фотохимических реакций, протекающих с образованием радикальных пар. Использование импульсных методов фотовозбуждения позволяет генерировать радикальные пары и свободные радикалы в больших концентрациях, надежно их идентифицировать, а также изучать закономерности превращения таких частиц прямыми методами [3–6]. Значительный интерес представляет установление структуры и закономерностей образования продуктов реакций, поскольку в твердых полимер-

ных системах могут реализоваться необычные пути превращения радикальных пар. В частности, было показано, что в твердом ПВХ [6], как и в мицеллярных системах, при фотовосстановлении бензофенона (I) дифениламином (II) образуется триарилкарбинол (III), а из последнего, в свою очередь – соответствующий триарилметановый краситель (IV), легко идентифицируемый по характерному поглощению в видимой области спектра (максимум поглощения при 502 нм). Существенно, что в растворах в органических растворителях данная реакция не происходит. Принципиальной особенностью процесса в ПВХ по сравнению с мицеллярными системами является практически полное отсутствие влияния внешнего магнитного поля на эволюцию радикальных пар при сохранении заметного отрицательного воздействия на выход красителя.

Цель настоящей работы – анализ особенностей взаимодействия ароматического кетона и амина в твердом ПММА. При этом решали следующие основные задачи: установление закономерностей образования красителя в темновых стади-

E-mail: ivb@chph.ras.ru (Иванов Виктор Борисович).

ях процесса; выявление особенностей, связанных с надмолекулярной структурой пленки; оценка клеточных эффектов как для первичного взаимодействия реагентов, так и для реакции радикальных пар, приводящей к образованию красителя и его предшественника; анализ соотношения первичных реакций образования радикальных пар и вторичных процессов, способствующих деструкции полимера; выявление общих закономерностей и специфических особенностей влияния полимерной матрицы на спиновую и молекулярную динамику.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нестабилизированный промышленный ПММА с $M = 1.6 \times 10^5$ использовали без дополнительной очистки. Кетон I квалификации ч. и амин II квалификации ч.д.а. дважды перекристаллизовывали из этанола.

Пленки толщиной 200 мкм получали медленным испарением растворителя из раствора ПММА в метиленхлориде или в бензоле, нанесенного на стеклянную полированную поверхность, и затем отслаивали водой. Необходимые добавки соединений I (0.1 моль/кг) и II (0.05–0.6 моль/кг) вводили в раствор полимера непосредственно перед приготовлением пленок.

При стационарном фотолизе образцы облучали в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм, выделяемым из общего излучения Нg-лампы высокого давления ДРШ-1000 светофильтрами БС6 и УФС6 в поле постоянного магнита с магнитной индукцией $B = 0.18$ Тл или в магнитном поле Земли ($B = 0.05$ мТл). Интенсивность падающего на образцы света измеряли с помощью термоэлемента АТ-50. В качестве дополнительного химического актинометра использовали фотопревращение кетона I, протекающее в отсутствие дополнительных реагентов в ПВХ с квантовым выходом 0.16 [7].

Для достижения полного превращения соединения III в IV пленки после облучения растворяли в хлороформе с добавлением 9%-ного раствора HCl.

Спектры фосфоресценции снимали с помощью установки, состоящей из источника света (Хe-лампа ДКСШ-150), монохроматора возбуждения SPM-2, терmostатированного кюветного отделения, монохроматора регистрации МС-80 и

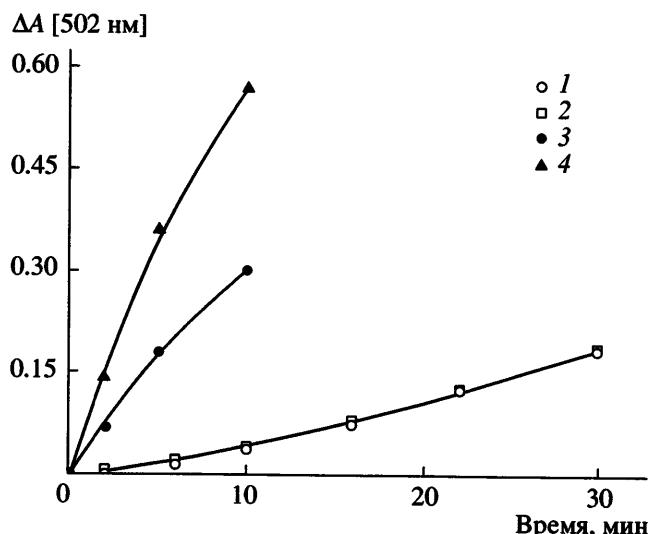


Рис. 1. Кинетические кривые накопления красителя при облучении в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм пленок, приготовленных из раствора ПММА в метиленхлориде (1, 2, 4) или в бензоле (3) и содержащих 0.1 моль/кг бензофенона I и 0.4 моль/кг дифениламина II. Кривые 1 и 2 получены при регистрации поглощения пленок непосредственно в процессе облучения в отсутствие дополнительного магнитного поля (1) и при наложении внешнего магнитного поля с $B = 0.18$ Тл (2), а кривые 3 и 4 – при регистрации поглощения после растворения пленок в смеси хлороформа и 9%-ной HCl. Точки 1, 2 – эксперимент, кривая – расчет по уравнению (1).

регистрирующей системы (ФЭУ-128 и самописец К-2-1). Пленочные образцы в специальных держателях помещали под углом 45° к падающему световому лучу. Длина волны возбуждения составляла 365 нм, регистрации 420 нм.

Спектры поглощения в УФ- и видимой области записывали с помощью спектрофотометра "Specord UV-VIS". Спектры ЭПР алкильных радикалов записывали на приборе ЭПР-В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении пленок ПММА, содержащих 0.1 моль/кг кетона I и 0.05–0.6 моль/кг амина II, полученных из хлорсодержащего растворителя (метиленхлорида), как и при облучении аналогичных пленок ПВХ [6], наблюдается характерное малиновое окрашивание, обусловленное образованием красителя IV (рис. 1, кривые 1, 2). В ПММА процесс, однако, имеет две характерные особенности: образование красителя продолжается с достаточно большой скоростью и после прекраще-

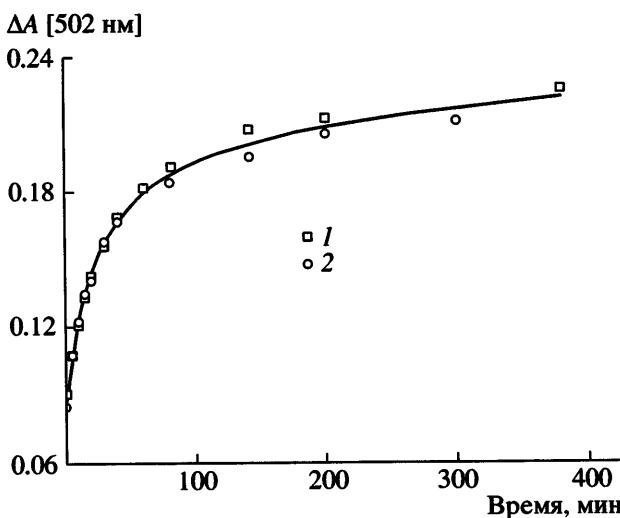
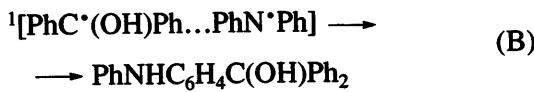
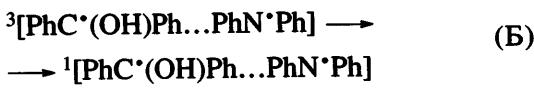
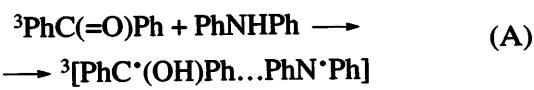
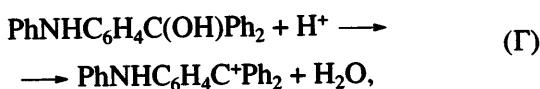


Рис. 2. Увеличение поглощения красителя после выключения света в предварительно облученной пленке ПММА, содержащей 0.1 моль/кг бензофенона I и 0.4 моль/кг дифениламина II. Предварительное облучение в течение 30 мин светом с $\lambda = 365$ нм проведено в отсутствие дополнительного магнитного поля (1) и при наложении внешнего магнитного поля с $B = 0.18$ Тл (2).

ния облучения (рис. 2); накопление красителя, регистрируемое сразу же после прекращения облучения, протекает с заметным индукционным периодом (рис. 1, кривые 1, 2). Естественное объяснение этих особенностей связано с двустадийностью процесса образования красителя. На первой стадии при рекомбинации кетильного и аминильного радикалов первичной радикальной пары образуется соответствующий триарилкарбинон III по схеме



На второй стадии карбинон III превращается в краситель IV при взаимодействии с HCl, образующийся при индуцированном радикалами разложении CH_2Cl_2 :



где $\text{PhC}(=\text{O})\text{Ph}$, PhNHPH , $\text{PhNHC}_6\text{H}_4\text{C(OH)Ph}_2$ и $\text{PhNHC}_6\text{H}_4\text{C}^+(\text{OH})\text{Ph}_2$ – молекулы I, II, III и IV соответственно, а левые индексы “1” и “3” указывают на синглетное возбужденное или триплетное состояние молекулы или радикальной пары $[\text{PhC}^{\bullet}(\text{OH})\text{Ph} \dots \text{PhN}^{\bullet}\text{Ph}]$.

Подтверждением механизма, лежащего в основе обнаруженных в данной работе особенностей процесса, являются следующие факты.

1. Облучение аналогичных пленок ПММА, приготовленных из не содержащего хлор растворителя (бензола), не приводит непосредственно к их окрашиванию.

2. При выдерживании предварительно облученных пленок, полученных из бензола, в газообразном HCl происходит их окрашивание, причем спектр окрашенного продукта соответствует спектру поглощения красителя, регистрируемого непосредственно при облучении пленок, приготовленных из CH_2Cl_2 .

3. Окраска облученных пленок, сформированных из CH_2Cl_2 , значительно усиливается при экспонировании в газообразном HCl или при растворении в смеси CHCl_3 и HCl даже в тех случаях, когда образцы предварительно выдерживали до достижения практически постоянного уровня фотокимического последействия.

4. Индукционный период, наблюдаемый для пленок, приготовленных из CH_2Cl_2 , исчезает, если краситель IV регистрируют после выдерживания пленок в газообразном HCl или после растворения и обработки раствора кислотой (рис. 1, кривые 3, 4).

В соответствии с развивающимися в настоящей работе представлениями о механизме обнаруженного чрезвычайно сильного эффекта фотокимического последействия (выход продукта в темновой стадии сравним с его выходом в фотокимической), кинетика накопления красителя при облучении должна описываться уравнением (1), характерным для двух последовательных реакций первого порядка:

$$c_{\text{IV}} = c_0 \left\{ 1 - [k_{\text{IV}}/(k_{\text{IV}} - k_{\text{III}})] \exp(-k_{\text{III}}t) + \right. \\ \left. + [k_{\text{III}}/(k_{\text{IV}} - k_{\text{III}})] \exp(-k_{\text{IV}}t) \right\}, \quad (1)$$

где k_{III} и $k_{\text{IV}} = k_{\text{IV}}^0 [\text{HCl}]$ – эффективные константы скорости образования триарилкарбинола III и его превращения в краситель IV, c_{IV} – концентрация красителя в данный момент времени t , а $c_0 = \text{const}$ – концентрация “заготовок” (кластеров I и II), превращение которых может приводить к образованию карбинола III или красителя IV.

Как видно на рис. 1 (кривые 1 и 2), экспериментальные данные достаточно хорошо описываются зависимостью (1), что служит дополнительным подтверждением предложенного механизма обнаруженного явления.

Сумма продуктов рекомбинации (триарилкарбинол и краситель) накапливается без индукционного периода (в отличие от индивидуально взятого красителя) (рис. 1, кривые 3 и 4). Однако начальная скорость их образования и предельный выход, регистрируемые после растворения облученных пленок и обработки HCl , существенно зависят от природы растворителя, из которого получены пленки (рис. 1). По-видимому, почти в 2 раза более высокий выход для пленки, сформированной из раствора в CH_2Cl_2 по сравнению с пленкой, сформированной из бензола, обусловлен ее более рыхлой структурой. Это в свою очередь связано с повышенной скоростью испарения растворителя, имеющего более низкую температуру кипения при обычных условиях формирования пленок ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).

В соответствии с предлагаемым механизмом (реакции (A)–(B)), карбинол III представляет собой продукт геминальной рекомбинации радикальной пары, состоящей из кетильного и аминильного радикала, и, следовательно, одним из ключевых факторов является первичное взаимодействие соединений I и II с образованием радикальной пары. Данные по тушению фосфоресценции бензофенона I дифениламином II (рис. 3, кривая 1), а также результаты исследования образцов методом лазерного импульсного фотолиза свидетельствуют о том, что при достаточно больших концентрациях амина II ($c_{\text{II}} \geq 0.4 \text{ моль/кг}$) практически все образующиеся под действием света триплетные состояния I взаимодействуют с II с образованием радикальных пар. Тушение фосфоресценции удовлетворительно описывается уравнением Перрена [8]

$$I = I_0 \exp(-NV_q c_{\text{II}}), \quad (2)$$

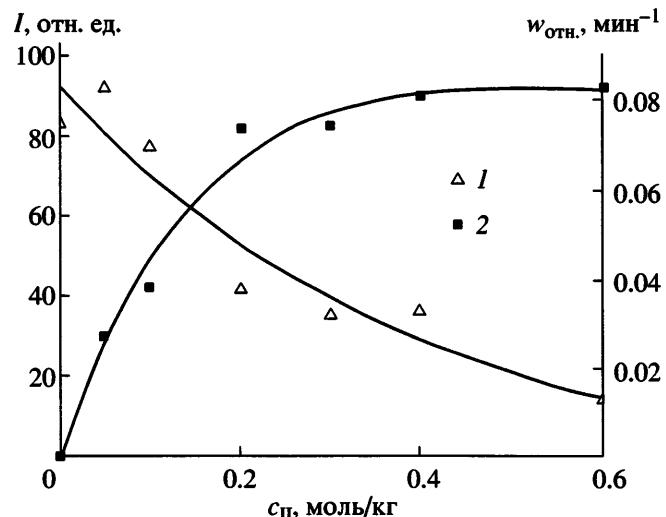


Рис. 3. Уменьшение относительной интенсивности фосфоресценции бензофенона I (0.1 моль/кг) (I) и увеличение скорости образования красителя (2) с ростом концентрации дифениламина II. $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, вакуум, длина волны возбуждения 365 нм. Точки – эксперимент, кривые – расчет по уравнениям (2) и (3) соответственно.

в котором I и I_0 – интенсивности фосфоресценции соединения I в присутствии и в отсутствие тушителя II, c_{II} – концентрация дифениламина II, $V_q = 4/3\pi R_q^3$ – объем сферы тушения с радиусом R_q , N – число Авогадро.

Рассчитанная из экспериментальных данных рис. 3 величина радиуса взаимодействия R_q составляет ~ 1.0 нм. Это значение близко к величинам молекулярных радиусов и характерно для обменного взаимодействия между донором и тушителем, когда тушение осуществляется по механизму переноса энергии (для триплетных состояний), или переноса электрона, или атома водорода (и для триплетных, и для синглетных состояний). Следовательно, первичное взаимодействие соединений I и II описывается простой статистической моделью, не учитывающей, в частности, известные представления об образовании комплексов между молекулами I и II [9].

Скорость образования карбинола III, определяемого по количеству красителя IV после обработки облученных образцов кислотой, растет с концентрацией амина, тогда как интенсивность фосфоресценции I падает (рис. 3). Зависимость скорости w от концентрации амина II достаточно

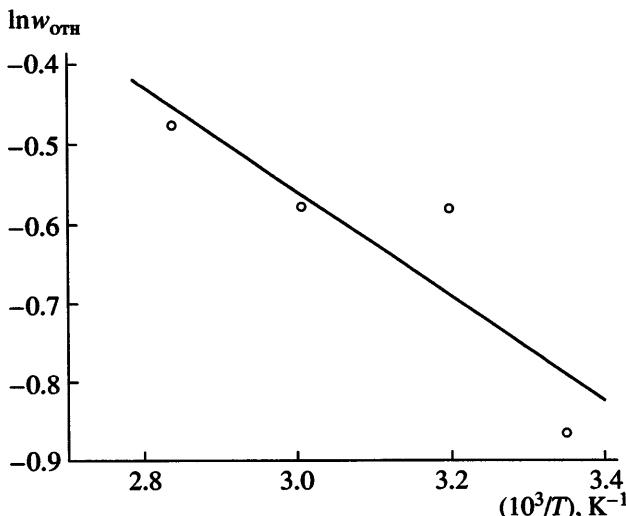


Рис. 4. Зависимость относительной скорости образования красителя от температуры при облучении в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм пленок ПММА, содержащих 0.1 моль/кг бензофенона I и 0.2 моль/кг дифениламина II.

хорошо описывается модифицированным уравнением Перрена:

$$w = w_\infty [1 - \exp(-NV_r c_{\text{II}})], \quad (3)$$

где w_∞ – скорость реакции при предельной (“бесконечно большой”) концентрации дифениламина II, $V_r = 4/3\pi R_r^3$ – объем клетки с радиусом R_r , в которой осуществляется реакция.

Определяемый по уравнению (3) радиус R_r , взаимодействия соединений I и II с образованием продукта III составляет ~ 1.4 нм, что значительно больше, чем величина R_q для тушения фосфоресценции, описываемого выражением (2). Это означает фактически, что реакция протекает только в больших клетках, где свободный объем достаточен не только для существенного изменения гибридизации реагирующих центров, но и для перегруппировки частиц, необходимой для изменения их взаимного расположения.

Дополнительное подтверждение обсуждаемых особенностей процесса, связанных с протеканием реакции только в относительно больших клетках, получено при анализе температурной зависимости реакции (рис. 4). Оцениваемая по данным рис. 4 энергия активации реакции в интервале 25–80°C составляет ~ 6 кДж/моль. Это значение в 2.5 раза меньше, чем энергия активации расходо-

вания радикальных пар, образующихся при фотовосстановлении бензофенона 2,4,6-триметилфенолом (~ 14 кДж/моль) [5]. При рассмотрении указанных различий необходимо учитывать, что более высокое значение энергии активации получено для процесса с участием меньших по размеру феноксильных, а не относительно больших аминильных радикалов. Так как повышение температуры не приводит к заметному увеличению выхода радикальных пар, который и при комнатной температуре практически является количественным, относительно слабое возрастание выхода карбинола III с повышением температуры можно связать с увеличением в полимерной матрице числа клеток, в которых становится возможной существенная перестройка реагирующих радикальных пар.

Непосредственный выход радикалов первичной радикальной пары из клетки практически равен нулю, и ни кетильные, ни аминильные радикалы не удается зарегистрировать методом ЭПР даже при длительном облучении пленок ПММА, содержащих соединения I и II в больших концентрациях. Однако при облучении пленок, полученных из CH_2Cl_2 , обнаружено появление характерных сигналов, относящихся к спектрам концевых радикалов ПММА [10], которые весьма устойчивы в вакууме. Кинетика накопления радикаловносит сложный характер: после относительно небольшого скачкообразного накопления в начальный момент облучения наблюдается длительный стационарный участок, на котором радикалы образуются практически с постоянной скоростью. Как видно на рис. 5, скорость накопления макро-радикалов увеличивается с ростом концентрации II. Эта особенность может быть связана с тем, что изучаемая система фактически является тройной синергической, поскольку, как уже отмечалось выше, в пленке содержатся не удалаемые при обычных условиях остатки растворителя, участвующие в процессе. Теория тройных синергических систем достаточно подробно рассмотрена в работах [11, 12] и здесь не анализируется. Отметим только, что представленные на рис. 5 результаты, свидетельствующие о протекании радикальных реакций с участием полимера и хлорсодержащего растворителя, являются дополнительным аргументом в пользу предложенного в данной работе механизма, объясняющего обнаруженные чрезвычайно большие эффекты фотохимического

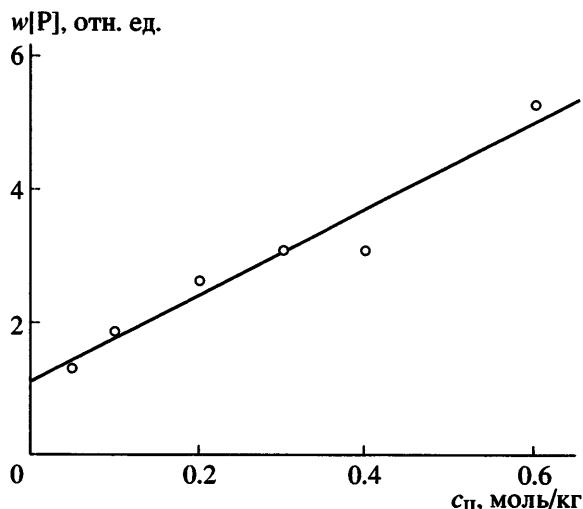


Рис. 5. Увеличение стационарной скорости накопления концевых алкильных макрорадикалов ПММА с ростом концентрации дифениламина II при облучении пленок ПММА, содержащих 0.1 моль/кг бензофенона I в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм.

последействия. С точки зрения основной анализируемой в настоящем сообщении реакции рекомбинации первичной радикальной пары с образованием нового продукта III, реакция фотоинициируемой деструкции полимера представляет собой побочный процесс. Однако она, безусловно, не может в заметной мере ограничить эффективность основной реакции, поскольку ее выход мал.

Для изученной реакции и процесса эволюции радикальных пар, образованных кетильным и аминильным радикалами в ПММА в целом, как и для аналогичных радикальных пар в других твердых полимерах [13, 14], спиновая динамика не является определяющим фактором. Об этом свидетельствует отсутствие влияния внешнего магнитного поля на выход красителя IV как непосредственно в процессе облучения (рис. 1), так и на стадии фотохимического последействия (рис. 2), что служит дополнительным косвенным указанием на то, что лимитирующим фактором является молекулярная динамика реагирующих частиц и их локального окружения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты в сочетании с имеющимися литературными данными позволяют сформулировать следующие общие закономерности процесса.

В твердых полимерах наряду с диспропорционированием, протекает рекомбинация радикальных пар, приводящая в случае пар, состоящих из кетильного и аминильного радикала, к образованию нового продукта – производного триарилкарбинола, превращающегося под действием кислот в соответствующий триарилметановый краситель.

Выход продукта рекомбинации относительно мал, поскольку реакция осуществляется в небольшом числе локальных участков с достаточным свободным объемом – нанореакторах (для ПММА – нанореакторах с эффективным радиусом ~1.4 нм).

В хлорированных полимерах и в пленках, полученных из хлорсодержащих растворителей, важным побочным процессом является индуцированное радикалами дегидрохлорирование, приводящее к образованию красителя в результате взаимодействия триарилкарбинола с HCl непосредственно в процессе облучения. Для пленок ПММА, сформированных из хлорсодержащего растворителя, эти процессы являются основной причиной очень значительных по масштабу и длительности эффектов фотохимического последействия.

Основной фактор, определяющий эффективность процесса рекомбинации, – не спиновая, а молекулярная динамика реагирующих частиц и их локального окружения. Этим обусловлено отсутствие заметных магнитных эффектов в процессах образования триарилкарбинола и соответствующего красителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Emanuel N.M., Buchachenko A.L. Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization. Utrecht: VNU Science Press, 1987.
2. Shlyapintokh V.Ya. Photochemical Conversion and Stabilization of Polymers. Munich: Hanser Publ., 1984.
3. Ефремкин А.Ф., Левин П.П., Иванов В.Б. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 3. С. 645.
4. Левин П.П., Кузьмин В.А., Иванов В.Б., Селихов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 1742.

5. Куценова А.В., Кутыркин В.А., Левин П.П., Иванов В.Б. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 360.
6. Иванов В.Б., Левин П.П., Селихов В.В., Хавина Е.Ю. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 2. С. 204.
7. Ivanov V.B., Zhuravlev M.A. // Polym. Photochem. 1986. V. 7. № 1. P. 55.
8. Perrin F. // C. r. Acad. Sci. 1924. Т. 178. P. 1978.
9. Lee H.H., Warner J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 1. P. 209.
10. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1976.
11. Иванов В.Б., Хавина Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2084.
12. Хавина Е.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2003.
13. Иванов В.Б., Куценова А.В., Хавина Е.Ю. // Изв. РАН. Сер хим. 2005. № 6. С. 1403.
14. Куценова А.В., Левин П.П., Иванов В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 4. С. 733.

Mechanism by Which the Product of Heminal Recombination of Ketyl and Aminyl Radicals Forms in Solid Poly(methyl methacrylate)

V. B. Ivanov and E. Yu. Khavina

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: ivb@chph.ras.ru

Abstract—The mechanism of formation and recombination of radical pairs upon photoreduction of benzophenone by diphenylamine in solid poly(methyl methacrylate) has been studied. By analyzing the concentration dependences of the yield of recombination products (triaryl methane dye or triarylcabinol), it has been found that the reaction occurs only in relatively large local sites with an effective radius of ~1.4 nm. In contrast, the quenching of ketone phosphorescence by amine, resulting in the generation of primary radical pairs, is carried out in nearly every molecular site with an approximate radius of 1.0 nm containing the initial reagents. In films prepared from chlorinated solvents, the degradation of poly(methyl methacrylate) accompanied by the formation of end macroradicals and dehydrochlorination are important side processes. These processes are mainly responsible for significant long-term photochemical posteffect. The absence of marked magnetic effects indicates that the molecular dynamics of reacting particles and their local environment, rather than spin dynamics, controls the evolution of radical pairs.