

УДК 541.64:547.652.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. АНИСИМОВ, О. Н. КАРПУХИН, А. М. МАТТУЧЧИ

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ФОТООКИСЛЕНИЯ АНТРАЦЕНА
И НАФТАЦЕНА В ТВЕРДОМ ПОЛИСТИРОЛЕ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 18 IX 1973)

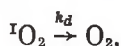
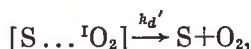
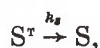
Как свойства самих частиц, так и их окружение и расположение в любой среде неэквивалентны между собой, а параметры, характеризующие их, распределены относительно некоторого среднего значения. Химический процесс всегда в какой-то мере нарушает первоначальное распределение параметров частиц. Неэквивалентность параметров не будет сказываться на кинетике химического процесса до тех пор, пока время релаксации по параметру, определяющему скорость химического превращения, значительно меньше характеристического времени самого процесса, и может стать определяющей в противном случае. Естественно, что в твердой фазе неэквивалентность частиц проявляется наиболее часто.

Так, например, теоретически было показано, что кинетика бимолекулярных реакций зависит от изменения распределения расстояний между реагентами в ходе химического процесса (^{1,2}). Рассмотрены модели для расчета кинетики, в которых учтены различия в величинах коэффициентов диффузии (³) или констант скоростей элементарных реакций в разных областях полимерной матрицы (⁴). Подобные модели позволили описать кинетику многих твердофазных реакций, например: гибель свободных радикалов (^{1-3, 5}), их окисление (⁶), постполимеризацию (⁵) и более сложные процессы, такие как иницированное и ингибированное окисление полимеров. В нашей предыдущей работе (⁷) показано, что фотоокисление антрацена и нафтацена в твердой полимерной матрице происходит более эффективно, если облучение периодически прерывать, и образец прогревать в темноте при температуре, близкой к T_g полимера, в течение нескольких минут. Предполагалось, что прогрев восстанавливает первоначальное распределение параметров частиц в системе, при котором фотоокисление происходит более эффективно. В настоящей работе этот вопрос рассматривается более подробно.

Образцы полистирола, содержащего антрацен и нафтацен в концентрации 0,01–0,5% по весу, готовились в виде пленок толщиной 20 м из раствора в метиленхлориде. Облучение вели на воздухе при комнатной температуре ртутной лампой высокого давления со светофильтрами, выделяющими линию 365 мμ при облучении образцов, содержащих только антрацен, и свет с $\lambda > 415$ мμ для всех других образцов. Оптическая плотность образцов на длинах волн действующего света не превышала 0,4, поэтому полагали интенсивность света во всех точках образца одинаковой. За концентрацией окисляемых веществ следили по флуоресценции и спектрофотометрически. Термообработка проводилась при 90°С в течение 15 мин.

В соответствии с литературными данными жидкофазное окисление нафтацена и антрацена под действием света происходит по следующей кинетической схеме (⁸):





где S — окисляемое вещество; S^* и S^* — его возбужденное и триплетное состояния; 1O_2 — синглетный кислород; SO_2 — трансаннулярная перекись окисляемого вещества; ϵ — коэффициент экстинкции; k_i — константы скоростей соответствующих реакций. В скобках показаны пары молекул, находящиеся в одной клетке.

Уменьшение скорости процесса, связанное с недостатком кислорода во внутренних частях образца, определяется интенсивностью света и, в наших условиях, наблюдалось только на образцах толщиной 200 μ . На образцах толщиной 20 μ , использовавшихся в данной работе, этого эффекта не наблюдалось; вплоть до интенсивности $3 \cdot 10^{16}$ кв/см²·сек кинетика процесса полностью определялась количеством света, упавшего на образец, независимо от его интенсивности.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования нафтацена и антрацена, а также анаморфозы этих кривых в координатах S_0/S от t . Видно, что скорость расходования окисляемого вещества уменьшается существенно быстрее, нежели того требует уравнение реакции второго порядка, что не согласуется со схемой, приведенной выше. Кроме того, форма кинетических кривых определяется не только текущей концентрацией окисляемого вещества, но и предысторией образца. Термообработка не изменяет текущей концентрации окисляемого вещества, но ускоряет фотопревращение. При достаточно больших временах прогрева влияние предыстории образца можно полностью устранить.

На рис. 2 приведены кинетические кривые расходования антрацена и нафтацена в ходе их совместного фотоокисления. Облучение образцов велось светом $\lambda > 415$ м μ , который поглощается только нафтаценом. Наличие антрацена в концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ мол/л не оказывает заметного влияния на кинетику фотопревращения нафтацена, тогда как сам антрацен в присутствии нафтацена расходует со значительной скоростью. Расход антрацена в этой системе может быть связан только с его окислением синглетным кислородом, образующимся на молекулах нафтацена, так как процессы передачи энергии в системе энергетически запрещены. Как видно, термообработка ускоряет расходование нафтацена и замедляет расход антрацена. Следовательно, в системе не образуются термически нестойкие продукты, тормозящие фотоокисление. Такие продукты уменьшали бы стационарную концентрацию синглетного кислорода и термообработка увеличивала бы соответственно скорости расходования как нафтацена, так и антрацена. В литературе также нет данных об образовании в подобных системах каких-либо других продуктов, кроме трансаннулярных

перекисей, которые не оказывают влияния на ход процесса. Следует отметить, что за время проведения термообработки в наших условиях восстановления окисляемого вещества из перекиси не наблюдалось.

Исходя из изложенного, мы предположили, что наблюдаемые эффекты связаны с неэквивалентностью окружения молекул окисляемого вещества, т. е. что в первую очередь в исследуемой системе расходуются молекулы, находящиеся в благоприятном для фотоокисления окружении. Медленная диффузия реагентов не успевает восстановить первоначальное распределение, поэтому квантовый выход падает во времени и не определяется

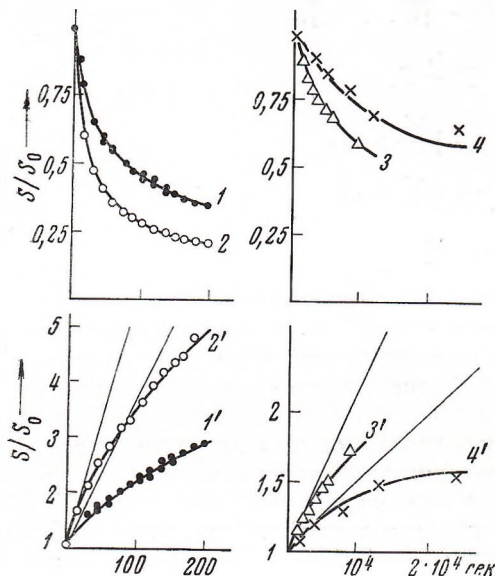


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика расходования нафтацена (1, 2) и антрацена (3, 4) в ходе их фотоокисления в полистироле и их анаморфозы (1'—4'). Начальные концентрации: 1 — $4,4 \cdot 10^{-4}$ мол/л, 2 — $8,8 \cdot 10^{-3}$, 3 — $2,8 \cdot 10^{-2}$, 4 — $2,8 \cdot 10^{-3}$ мол/л

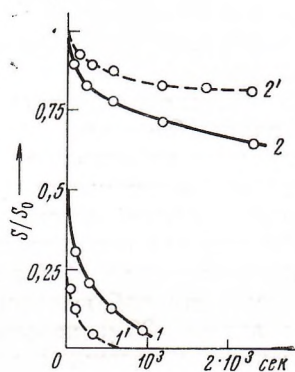


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика расходования нафтацена (1, 1') и антрацена (2, 2') при сенсibilизированном нафтаценом окислении антрацена в полистироле. Начальные концентрации нафтацена и антрацена $1,1 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-2}$ мол/л соответственно. 1', 2' — с термообработкой

одной лишь наличной концентрацией окисляемого вещества. Прогрев в темноте восстанавливает первоначальное распределение и тем самым увеличивает скорость процесса. При достаточно частом прогреве распределение все время поддерживается равновесным и кинетика фотоокисления может быть удовлетворительно описана приведенной выше кинетической схемой. Для описания всех полученных экспериментальных результатов на количественном уровне предлагается следующая модель, по которой: 1) структура клетки характеризуется параметром U — проницаемостью клетки для кислорода, который входит в виде сомножителя в элементарные константы скоростей реакций (2), (5), (6); 2) молекулы окисляемого вещества не могут диффундировать из клетки в клетку; 3) концентрация $^1\text{O}_2$ одинакова во всех точках образца; 4) распределение величины U является свойством полимерной матрицы и не зависит от природы окисляемого вещества.

Сопоставление модели с экспериментом в общем случае затруднительно. Поэтому были сделаны некоторые упрощающие предположения о форме распределения параметра U и соотношении констант скоростей элементарных реакций. Полагали:

$k_2O_2 \gg k_3$, это условие по всей видимости выполняется, так как на воздухе флуоресценция окисляемого вещества полностью затуплена,

$k_3 \gg k_4 + k_d$, при обратном условии $k_3 \ll k_4 + k_d$ в рамках данной модели эффект термообработки не должен проявляться,

$k_3 \gg k_3$, при $k_3 \ll k_3$, данные по сенсibilизированному нафтаценом фотоокислению антрацена противоречат данным по фотоокислению индивидуальных веществ.

Условия, когда константы, входящие в приведенные выше неравенства, сравнимы между собой, не рассматривались.

Т а б л и ц а 1

Относительные значения констант скоростей элементарных реакций при фотоокислении нафтацена и антрацена в полистироле *

Форма распределения	$\frac{\theta n + 1}{\Gamma(n+1)} \frac{e^{-\theta/U}}{U^{n+2}}$	$1/\ln \frac{U_2}{U_1} U$
Экспериментально определенные параметры распределения	$n = -1/2$	$U_2/U_1 = 320$
k_6/k_6'	3,7	3,7
$(k_4/k_4')/(k_5'/k_5)$	2,9	3,8
k_3/k_3'	4,7	2,5

* θ , n , U_1 , U_2 , — параметры распределений, штрихом отмечены константы скоростей реакций с участием антрацена.

В табл. 1 приведены рассчитанные из экспериментальных данных относительные значения некоторых констант скоростей элементарных реакций. Видно, что фотоокисление нафтацена происходит более эффективно, нежели фотоокисление антрацена, за счет того, что 1) константа скорости образования синглетного кислорода в клетке, содержащей нафтацен, в 3—5 раз больше; 2) вероятность образования трансаннулярной перекиси в такой клетке в 3—4 раза выше; 3) синглетный кислород в 3—4 раза легче проникает в клетки, содержащие нафтацен.

Таким образом, в настоящей работе показано, что неэквивалентность клеточного окружения окисляемого вещества оказывает существенное влияние на макроскопическую кинетику фотоокисления нафтацена и антрацена в твердом полимере. Аналогичные эффекты наблюдались и на ПММА. Возможность независимо от химического процесса при термообработке изменять клеточное окружение молекул окисляемого вещества позволяет изучать скорости изменения клеточного окружения в зависимости от температуры и вида полимера. В пределе термообработкой, или любым другим способом увеличения молекулярной подвижности, можно полностью устранить влияние неэквивалентности клеточного окружения на кинетику фотохимического процесса.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить проф. В. Я. Шляпникова за постоянное внимание к работе и плодотворные обсуждения и Т. С. Карпович, принимавшую участие в выполнении экспериментов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Wait, Phys. Rev., 107, 463 (1957).
- ² Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245 (1967).
- ³ А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, В. И. Гольдманский, Тр. Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле, 1973.
- ⁴ О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, Высокомолек. соед., A15, 2210 (1973).
- ⁵ R. Y. Butyagin, Pure and Appl. Chem., 30, 57 (1972).
- ⁶ О. Е. Якимченко, И. С. Гапонова и др., Тр. Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле, 1973.
- ⁷ В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1914.
- ⁸ J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, 1970.