

Е. В. БЫСТРИЦКАЯ, О. Н. КАРПУХИН

ВЛИЯНИЕ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ СРЕДЫ НА ТУШЕНИЕ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 23 XII 1974)

В последние годы широко обсуждается роль синглетного кислорода во многих практически важных процессах (¹). В частности, предполагается участие синглетного кислорода в процессах разрушения полимерных материалов под действием света (²), и тушители синглетного кислорода разных классов предлагаются в качестве светостабилизаторов полимеров. Эффективность этих тушителей определяют обычно по их действию на жидкофазные модельные реакции (^{3,4}), например, на реакцию фотоокисления конденсированных ароматических углеводородов, которая протекает с участием синглетного кислорода.

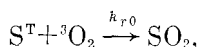
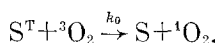
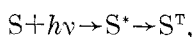
В настоящей работе показано, что агрегатное состояние среды оказывает существенное влияние на эффективность тушения. При переходе от жидкой фазы к твердой величина константы скорости тушения ¹O₂ различными веществами уменьшается, причем происходит существенная нивелировка эффективности различных тушителей, так для ряда исследованных тушителей отношение максимальной эффективности к минимальной изменяется от 7000 раз в жидкой фазе до пятидесяти раз в твердой.

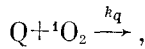
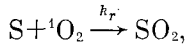
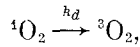
В работе изучено влияние тушителей синглетного кислорода разных классов на кинетику расходования тетрацена (S) при его фотоокислении в метилхлориде, полистироле (ПС) и в растворах полистирола в метилхлориде. В качестве источника света использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-250 со светофильтром ЖС-11, при этом тетрацен поглощал практически только свет с длиной волны 435 нм. Тушители, применявшиеся в работе, не поглощают свет такого спектрального состава и, следовательно, могут участвовать только в темновых процессах.

Растворы облучались в прямоугольных кюветах толщиной 1 см, облучаемые полимерные образцы представляли собой прозрачные пленки толщиной 10—50 мк. Скорость расходования тетрацена измеряли по изменению оптической плотности на длине волны 475 нм.

Все эксперименты проводили на воздухе. Как показано в (⁶), при выбранных толщинах полимерных пленок и интенсивности света концентрация кислорода постоянна по всей толщине образца. Поэтому полагали, что скорость образования синглетного кислорода *W* пропорциональна количеству света, поглощаемого тетраценом. Так как образец всегда поглощал не более 20% света, то величина *W* пропорциональна концентрации тетрацена и интенсивности падающего на образец света.

Известно, что при фотоокислении тетрацена протекают следующие элементарные реакции (³):





где S^* и S^{T} — возбужденное и триплетное состояния тетрацена, ${}^3\text{O}_2$ и ${}^1\text{O}_2$ — кислород в основном триплетном и синглетном состояниях, Q — тушитель, SO_2 — трансанулярная перекись.

В соответствии со схемой относительная начальная скорость расщедования окисляемого вещества u определяется соотношением

$$u = \left(\frac{d[\text{S}]/[\text{S}]_0}{dt} \right)_{t=0} = \alpha \left[1 - A \left(1 - \frac{(k_r/k_d)[\text{S}]_0}{(k_r/k_d)[\text{S}]_0 + (k_q/k_d)[\text{Q}] + 1} \right) \right],$$

где α — константа, пропорциональная интенсивности света, $A = k_0/k_{r0} + k_0$ — вероятность выхода синглетного кислорода в объем в акте взаимодействия S^{T} и ${}^3\text{O}_2$, $[\text{S}]_0$ — начальная концентрация S.

С помощью этого уравнения из экспериментальных данных по зависимости u от концентрации тушителей были определены относительные значения констант скорости взаимодействия синглетного кислорода с различными тушителями k_q/k_d и тетраценом k_r/k_d в полистироле и метилхлориде. Результаты приведены в табл. 1.

Для реакции, проводимой в метилхлориде, так же как для аналогичных жидкофазных систем (¹²), полагали величину A равной единице. Величину параметра k_q/k_d определяли при малых концентрациях тетрацена ($4 \cdot 10^{-5}$ мол/л), когда $k_r[\text{S}]_0 \ll k_d$ и реакция имеет второй порядок по [S]. Величину k_r/k_d определяли из экспериментов при более высокой концентрации S ($5 \cdot 10^{-4}$ мол/л) в условиях, когда $k_r[\text{S}]_0$ сравнимо с k_d , и кинетика расщедования S не подчиняется уравнению второго порядка.

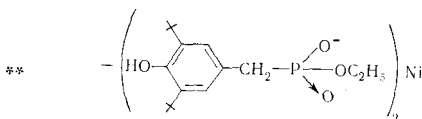
В твердом ПС эксперименты проводили при концентрации $\text{S} = 10^{-2} - 10^{-3}$ мол/л. Из сопоставления данных по фотоокислению тетрацена в отсутствие и в присутствии тушителя определили, что квантовый выход

Таблица 1

Влияние полимерной матрицы на эффективность взаимодействия синглетного кислорода с различными веществами

Вещество	CH_2Cl_2		Полистирол		$k_{\text{H}}/k_{\text{TB}}$
	$k_q/k_d \cdot 10^{-4}$	$(k_r/k_d) \cdot 10^{-2}$	$(k_q/k_d) \cdot 10^{-2}$	k_r/k_d	
β -Каротин	360 ⁽⁴⁾	—	80 ⁽⁶⁾	—	450
Дибутилдитиокарбамат Ni	47*	—	11	—	420
Рубрен	—	90 ⁽³⁾	—	140 ⁽⁶⁾	70
1.2.2.6,6-Пентаметил-4-гидрокси-пиперидин	0,73	—	4,2	—	17
Тетрацен	—	25	—	50	50
Диметилдитиокарбамат Bi	0,15	—	2,4	—	6
Иргостаб 2002**	0,051	—	1,7	—	3
Антрацен	—	0,018 ⁽⁹⁾ ***	—	2,5 ⁽⁶⁾	0,7

* Такая же величина получена в ⁽³⁾ с использованием рубрена.



*** В бензоле.

образования синглетного кислорода близок к единице как в метиленхлориде, так и в ПС. Однако, если в жидкой фазе можно считать, что вероятность выхода молекулы синглетного кислорода в объем A равна единице, то в ПС $A=0,96$, т. е. с вероятностью 4% тетрацен взаимодействует с той же молекулой кислорода, которая тушит его триплетное состояние, что оказывается существенным при малых концентрациях тетрацена и больших концентрациях тушителей.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что в ПС наблюдается существенная нивелировка и уменьшение эффективности взаимодействия 1O_2 как с тушителями, так и с акцепторами синглетного кислорода. Величины k_q/k_d и k_r/k_d для некоторых соединений уменьшаются более чем на два порядка, а отношение максимального значения k_q/k_d к минимальному изменяется от 7000 для метиленхлорида до 50 для ПС.

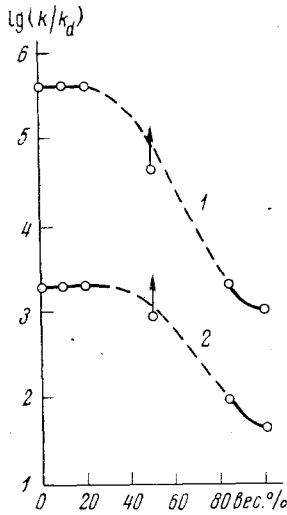


Рис. 1. Зависимость эффективности взаимодействия синглетного кислорода от состава смеси полистирол — метиленхлорид. По оси абсцисс отложено содержание ПС в смеси. 1 — k_q/k_d для дибутилдипиокарбамата никеля, 2 — k_r/k_d для тетрацена

Эти изменения нельзя объяснить изменением времени жизни 1O_2 , так как при переходе от метиленхлорида к ПС эффективность взаимодействия различных веществ с 1O_2 изменяется в разное число раз от трех почти до 500. О том же говорит оценка верхней границы величины k_d в ПС, которую можно сделать по данным табл. 1.

Допустим, что константа тушения 1O_2 наиболее эффективным тушителем β -каротином является диффузионной. Коэффициент диффузии синглетного кислорода D приравняем величине коэффициента диффузии N_2 , измеренной в твердом ПС в ⁽¹⁰⁾. Радиус взаимодействия между 1O_2 и β -каротином r_0 примем равным 10 Å. При этих допущениях можно рассчитать величину k_d :

$$k_d = \frac{4\pi D r_0}{(k_q/k_d)} = \frac{4\pi \cdot 2,5 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-7} \cdot 6 \cdot 10^{20}}{8 \cdot 10^3 \text{ сек}} = 2,4 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}.$$

Найденное значение величины k_d втрое меньше, чем в метиленхлориде ($7,3 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ по данным ⁽³⁾).

Таким образом, наблюдаемые различия в эффективности взаимодействия 1O_2 с исследуемыми веществами в ПС и метиленхлориде скорее всего связаны с различиями в величинах констант k_q и k_r . Это может быть вызвано тем, что ПС и метиленхлорид находятся в разных агрегатных состояниях.

Для того чтобы проверить эту гипотезу методами, аналогичными описанным выше, были определены эффективности взаимодействия тетрацена и дибутилдипиокарбамата никеля с 1O_2 в растворах ПС в метиленхлориде. Полученные результаты показаны на рис. 1. Из этих данных видно, что в метиленхлориде, содержащем до 50% ПС, эффективность взаимодействия остается практически той же, что и в жидкой фазе, а в ПС, содержащем до 15% метиленхлорида, она почти та же, что и в чистом ПС. Таким образом, изменение эффективности происходит в узком диапазоне концентраций ПС в метиленхлориде (50—85%). Именно в этом диапазоне находится раствор, температура стеклования которого близка к комнатной. Таким образом, обнаруженное уменьшение эффективности взаимодействия с различными веществами при переходе от метиленхлорида к полистиролу можно объяснить изменением

агрегатного состояния при переходе системы через температуру стеклования.

Подобное явление уменьшения константы скорости биомолекулярного взаимодействия и нивелировки эффективности различных веществ в твердом полимере по сравнению с жидкой фазой наблюдалось ранее при изучении взаимодействия перекисных радикалов с различными антиоксидантами и было объяснено диффузионными затруднениями (^{7, 8}).

Однако анализ данных табл. 1 показывает, что полученные результаты нельзя объяснить подобно (⁸) лишь ограничениями подвижности. Это видно, например, из того, что эффективности тушения синглетного кислорода в жидкой и твердой фазе не связаны между собой законом сложения кинетических сопротивлений. Даже наиболее эффективные тушители в ПС существенно различаются по активности. Следовательно, при взаимодействии с большинством из них, за исключением, быть может, β -каротина, реакция происходит не при каждой встрече, т. е. эффективность взаимодействия определяется не только диффузией.

Аналогично (⁸) корреляция эффективности взаимодействия синглетного кислорода с различными веществами в жидкой и твердой фазах сохраняется только при одном механизме взаимодействия. Так, тетрацен и рубрен, химически реагирующие с синглетным кислородом, в жидкой фазе взаимодействуют с $^1\text{O}_2$ более эффективно, чем такие физические тушители, как диметилдитиокарбамат висмута или пргостаб 2002, а в ПС эта последовательность нарушается: тетрацен и рубрен становятся существенно менее эффективными, чем эти тушители.

Быть может отмеченные выше трудности, возникающие при интерпретации полученных результатов, связаны, хотя бы отчасти, с особенностями кинетики фотоокисления исследуемых веществ в полимерной матрице, обнаруженными в (⁶).

Несмотря на это остается в силе основной вывод работы о том, что от агрегатного состояния среды существенно зависит эффективность взаимодействия $^1\text{O}_2$ с различными веществами.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. L. Kaplan, Chem. Techn., v. 10, 621 (1971). ² M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, J. Polym. Sci., v. 9, 565 (1971). ³ D. I. Carlsson, T. Suprunchuk, D. M. Wiles, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., v. 11, 1, 61 (1973). ⁴ A. Farmilo, F. Wilkinson, Photochem. Photobiol., v. 18, 6, 447 (1973). ⁵ B. Stevens, B. E. Algar, J. Phys. Chem., v. 72, 3468 (1968). ⁶ В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, А. М. Маргуччи, ДАН, т. 214, № 4 (1974). ⁷ О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., т. А13, 22 (1971). ⁸ Т. В. Похолок, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, J. Polym. Sci., in press. ⁹ R. Livingston, V. S. Rao, J. Phys. Chem., v. 63, 794 (1959). ¹⁰ В. А. Точин, Д. Н. Сапожников, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., т. 12, № 8, 666 (1970). ¹¹ P. B. Merkel, D. R. Kearns, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 7244 (1972). ¹² B. Stevens, B. E. Algar, Chem. Phys. Lett., v. 1, 58 (1967).