

Введение Целлюлоза и её производные, в частности диацетат целлюлозы (ДАЦ), являются возобновляемыми полимерами, что наряду с целым комплексом ценных и незаменимых свойств определяет непрерывный рост их производства. Важнейшим энергетическим фактором, от которого зависит фотодеструкция целлюлозы и её производных является интенсивность облучения и длина волны. Разрушение целлюлозы и её производных в атмосферных условиях, протекающее в результате фотохимической реакции, происходит в основном от воздействия УФ-лучей с $\lambda=200-360\text{нм}$. Поскольку целлюлоза содержит в основном три типа хромофорных групп – гидроксильные, ацетатные и полуацетатные, а также альдегидные – считается, что абсорбция света в области 250-300нм обуславливается именно ими. Вместе с тем, фотохимически активными центрами в целлюлозных материалах, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы, могут быть молекулярные комплексы между этими группами, соединенные между собой системой водородных связей с определенной энергией взаимодействия. При возбуждении таких комплексов в них происходит перераспределение межмолекулярных связей, обеспечивающее фиксацию возбужденного состояния в целлюлозной матрице. Таким образом, в вопросе о влиянии хромофорных групп на поглощение света целлюлозой имеется много различных гипотез, зачастую противоречащих друг другу. Имеется немало данных о природе свободнорадикальных частиц, образующихся при облучении целлюлозы УФ-светом [1-2]. Поскольку образующиеся продукты фотопревращения весьма подвижны и легко претерпевают дальнейшие превращения, метод ЭПР является одним из наиболее эффективных для идентификации этих частиц. При УФ-облучении, в результате разрыва практически всех связей С-С; С-Н; С-О образуются более 20 различных радикалов. Состав и свойства образующихся радикалов под воздействием света зависят от условий эксперимента (температура, интенсивность света, спектральный состав света и т.д.). Кроме того, спектры ЭПР ряда радикалов зависят от структуры целлюлозы. Поэтому спектры ЭПР целлюлозы имеют сложный характер. Задача расшифровки этих спектров еще не завершена и идентификация ряда радикалов является дискуссионной. Процесс окисления ацетата целлюлозы под действием световой энергии протекает по цепному механизму с образованием свободных радикалов и различных газообразных продуктов [2-6]. В зависимости от условий облучения изменяется соотношение скоростей отдельных стадий цепного процесса, но, к сожалению, не определены кинетические параметры этого процесса, что не позволяет судить о длине цепи фотоокисления ацетата целлюлозы (АЦ). Изучение механизма фото- и фотоокислительной деструкции показало [2, 6], что при фотодеструкции ацетата целлюлозы снижается характеристическая вязкость, уменьшается содержание связанной уксусной кислоты и происходит накопление карбонильных групп. Шесть основных летучих продуктов были

идентифицированы: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$; CO ; CO_2 ; H_2 ; H_2O ; CH_3COOH , причем уксусная кислота является основным продуктом. По мнению отдельных авторов, при фотодеструкции ацетатов целлюлозы происходит разрыв ацетальной связи 1-4 и раскрытие пиранозного цикла по C1-C2 [7]. Установлено, что первой стадией цепного процесса, развивающегося при воздействии света на ацетат целлюлозы, является возникновение свободных радикалов [8]. По-видимому, разрывы связей могут происходить по следующему механизму: При этом не исключено, что ацетоксильный радикал CH_3COO^* может образоваться при транс-отщеплении ацетальных групп от ацетата целлюлозы: Следует отметить, что при фотолизе глюкозы и целлюлозы образование кетена и уксусной кислоты не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод: в вопросе о фотодеструкции целлюлозы и ее производных нет единства мнений исследователей и для лучшего понимания механизма фотопревращения необходимо принять во внимание, что при изучении кинетики фотопревращения необходимо учитывать следующие факторы: влияние надмолекулярной структуры, а также инициирующего либо ингибирующего действия примесей. Определение количественных характеристик фотоокисления ДАЦ Для понимания механизма фотоокисления полимеров важно определить кинетические параметры процессов фотопревращения полимеров. С другой стороны, на основании данных о кинетических параметрах и характере влияния стабилизаторов на кинетические параметры фотоокисления диацетата целлюлозы (ДАЦ) можно судить об эффективности способов стабилизации и механизме действия этих стабилизаторов. На рис.1 приведены кинетические кривые поглощения O_2 при облучении ДАЦ светом 253,7 нм. Как видно из рис. 1., кривые поглощения O_2 состоят из двух участков: первый - на начальных стадиях фотоокисления при степенях фотоокисления менее $2 \cdot 10^{-5}$ моль/кг наблюдается эффект фотохимического преддействия характерный для целлюлозных материалов; второй - стационарный, из наклона которого находим скорость поглощения кислорода в стационарном режиме. Из рис.1 видно, что поглощение кислорода идет со скоростью не равной нулю с самого начала облучения, однако, по мере накопления радикалов и достижения стационарной концентрации, скорость поглощения кислорода увеличивается в 2,1 раза. Повышение скорости поглощения кислорода на начальных стадиях обусловлено возрастанием концентрации радикалов до её стационарного значения, т.е. в соответствии с возрастанием R^* увеличивается скорость реакции [10]. $R^* + \text{O}_2 \rightarrow R^*\text{O}_2$. То, что в самом начале облучения скорость поглощения кислорода не равна нулю, указывает на возможность участия высокоактивных радикалов в фотоокислении ДАЦ. С другой стороны, время установления стационарной скорости поглощения кислорода, по данным рис.6 равно 300сек, что указывает на быстрое достижение стационарной концентрации радикалов. Рис. 1 - Кинетические кривые поглощения кислорода при облучении (1) и после облучения (2) ДАЦ светом

длинной волны 253,7 нм. интенсивностью $I=0,5 \cdot 10$ квант/см²·с при 298 К и давлении кислорода 150 Торр. 2-теоретическая кривая фотохимического последействия, рассчитанная по уравнению 3.1 при $K_n [RH]/K_r = 0,9 \cdot 10^{-5}$ моль/кг, $\xi = 5,3$; $\tau = 300$ с; $W_{TeM} = 1,69 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·с В момент выключения источника света скорость поглощения O₂ не мгновенно уменьшается до стационарной скорости в темновом процессе и в течение некоторого времени идет реакция окисления (рис.1). Этот эффект называется эффектом фотохимического последействия или пост-эффектом. Его объясняют [11] продолжающимся радикально-цепным процессом окисления, состоящим из двух стадий: реакций продолжения и обрыва цепей фотоокисления. Кинетическую кривую поглощения кислорода в пост-эффекте при квадратичном обрыве цепей окисления можно описать уравнением (1): $[\Delta O_2] = K_n [RH] / K_r \cdot \ln((1 + \xi b h(t/\tau_{ст}) / (1 + b h(t/\tau_{ст})) + W_{ст} \cdot t$ (1), где K_n и K_r – константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей окисления, $[RH]$ -концентрация реакционноспособной части мономерных звеньев, $\tau_{ст} = 1 / K_r [R^*O_2]_{ст}$ - время жизни радикалов в стационарном режиме окисления, $[R^*O_2]_{ст}$ -концентрация радикалов в стационарном режиме, $\xi = W_0 / W_{ст}$ (где, W_0 и $W_{ст}$ скорости окисления в начальном моменте времени после выключения света и в стационарном режиме темнового окисления соответственно [12]. При условии $t \gg \tau_{ст}$ уравнение (1) принимает вид: $[\Delta O_2] = K_n [RH] / K_r \cdot \ln((1 + \xi) / 2) + W_{ст} \cdot t$ (2) Согласно уравнению (2), экспериментальные данные в координатах $[\Delta O_2]$ - t при больших t описываются прямой линией, тангенс угла наклона которой равен $W_{ст}$, а отсечение на оси ординат равно $[\Delta O_2] = K_n [RH] / K_r \cdot \ln((1 + \xi) / 2)$ (3) Подставляя экспериментальное значение $\xi = 5,3$ в уравнение (3), был найден важный параметр, характеризующий цепное фотоокисление $K_n [RH] / K_r = 0,9 \cdot 10^{-5}$ моль/кг Как видно из рис.1 экспериментальные данные по пост-эффекту хорошо описываются уравнением (1) при значениях $\xi = 5,3$; $K_n [RH] / K_r = 0,910$ моль/кг; $\tau_{ст} = 300$ сек и $W_{ст} = 1,69 \cdot 10$ моль/кг·сек. Соответствие полученных данных с кинетическим законом фотохимического последействия при квадратичном обрыве цепей окисления с уравнением (1) показывает, что обрыв цепей при окислении ДАЦ является квадратичным. Изучение кинетики гибели радикалов методом ЭПР При облучении ДАЦ в вакууме и в атмосфере гелия при температуре 298К наблюдается спектр ЭПР, представляющий собой синглет шириной 1,6 мТ. Такой же спектр наблюдается и в случае длительного облучения целлюлозы [9]. При облучении ДАЦ без добавки на воздухе и в вакууме образуется малое количество радикалов, которое не позволяет надежно измерить кинетику гибели радикалов. Поэтому для накопления большого количества радикалов фотоокисление ДАЦ проводили в присутствии инициатора. В качестве инициатора был выбран ТХМФ -1,4-трихлорметилфенилен. Были получены спектры ЭПР радикалов, которые представляют собой один и тот же синглет. Это говорит о том, что при облучении чистого ДАЦ и с добавкой ТХМФ накапливаются одинаковые

радикалы. Концентрация радикалов в присутствии ТХМФ оказалась существенно выше, по сравнению с чистым ДАЦ. При этом следует заметить, что спектр ЭПР радикалов, при облучении ДАЦ с добавкой ТХМФ, получают через 3 минуты облучения, а спектр при облучении чистого ДАЦ – через 76 минут. Полученные в вакууме радикалы являются стабильными и, как было найдено, погибают с очень маленькой константой скорости $K_r = 1,3 \cdot 10^{-2}$ кг/моль·сек. Для определения кинетики гибели радикалов в присутствии кислорода были проведены опыты по следующей методике: в вакууме накапливали радикалы, затем, запуская воздух, следили за изменением концентрации радикалов. При этом спектры ЭПР заметно не менялись. На рис.2 приведена кинетика гибели радикалов после облучения светом 254 нм при температуре 298К. Как видно из рис.2, кинетика гибели радикалов в координатах $(1/R \cdot t)$ имеет прямолинейный вид, что указывает на квадратичную гибель радикалов. Рис. 2 - Кинетика гибели радикалов в атмосфере кислорода после облучения УФ-светом пленок ДАЦ, содержащих ТХМФ

Для оценки константы скорости гибели радикалов в экспериментальных условиях, была оценена константа скорости гибели радикалов для ДАЦ без фотоинициатора. Из кинетики гибели радикалов исходного ДАЦ в координатах квадратичной гибели радикалов $(1/R \cdot t)$ по первым минутам было найдено, что значение $K_r = 360$ кг/моль·сек, что позволяет оценить $K_n[RH]$: $K_n[RH] = 0,9 \cdot 10^{-5} \cdot 360 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹. Для целлюлозы было найдено, что $K_n[RH] = 2 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ и $K_r = 0,5$ кг/моль·сек, что значительно меньше, чем для ДАЦ. Это может быть объяснено тем, что наличие объемных ацетильных групп может повысить подвижность макромолекул. При частичном ацетилировании целлюлозы по мере увеличения степени ацетилирования на несколько порядков увеличивается константа скорости гибели радикалов. Был оценен еще один важный кинетический параметр, который характеризует цепной процесс самоокисления: $K_n[RH]/\sqrt{K_r} = 3,2 \cdot 10^{-3}/360 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ кг^{-1/2}·моль·сек^{-1/2}. Значение $K_n[RH]/\sqrt{K_r}$ позволяет оценить скорости фотоокисления, при которых становится заметным цепной процесс. Как известно, общая скорость кислорода (WO_2) складывается из скоростей поглощения кислорода в нецепном (WO_2 нецеп) и в цепном (WO_2 цеп) процессах окисления, то есть $WO_2 = WO_2$ нецеп + WO_2 цеп. WO_2 цеп = $(K_n[RH]/\sqrt{K_r}) \cdot \sqrt{W_c} = \nu \cdot W$ (4) где ν – длина кинетической цепи окисления. Отсюда находим скорость фотоиницирования: $W_i = [(K_n[RH]/\sqrt{K_r}) \cdot 1/\nu]^2$ (5) Условием цепного процесса является $\nu \geq 1$. Из уравнения (4) следует, что при $\nu = 1$, $W_i = WO_2$ цеп. Поэтому, при $\nu = 1$ из уравнения (5) получим: WO_2 цеп = $(K_n[RH]/\sqrt{K_r})^2$ (6) Подставляя значение $K_n[RH]/\sqrt{K_r}$ в уравнение (6), получим WO_2 цеп = $(1,7 \cdot 10^{-4})^2 = 2,9 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек (7) Отсюда следует, что цепной процесс окисления начинается при условии, что $WO_2 \leq 2,9 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек. Таким образом, скорость, при которой длина цепи окисления равна 1, оказывается очень малой и сравнимой со скоростью стационарного окисления ДАЦ в отсутствие света ($W_{тем} = 1,69 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек) при комнатной температуре. Это показывает, что

фотоокисление ДАЦ идет с очень короткими цепями ($\nu = 1-2$ звена). Следовательно, добавки из класса ингибиторов цепного процесса, взаимодействующие со свободными радикалами, будут малоэффективными светостабилизаторами ДАЦ. О механизме фотоокислительной деструкции ацетата целлюлозы. Поскольку основным продуктом фотодеструкции АЦ является уксусная кислота, образующаяся в результате разрыва связей С-О-С при атомах углерода в положениях 2, 3 или 6, предполагают, что разрыв этих связей идет в прямом фотолизе с отщеплением радикала AcO^* , который в дальнейших реакциях отрывает атом Н от полимера и превращается в уксусную кислоту [8]. Однако, образующийся ацетильный радикал (AcO^*) является неустойчивым и легко распадается с образованием CO_2 . Поэтому для более полного понимания механизма разрыва гликозидных связей и образования уксусной кислоты была изучена кинетика накопления уксусной кислоты и радикалов на начальных стадиях фотолиза ДАЦ. На рис.3 приведены типичные кривые накопления уксусной кислоты при облучении пленок АЦ. Рис 3. Кинетические кривые накопления уксусной кислоты при облучении пленок АЦ при 250С в вакууме (1,3) и на воздухе (2,4); интенсивность света равна $10 \cdot 10^{14}$ (1,2) и $3,6 \cdot 10^{14}$ квант/см²•сек(3,4) Как видно из рис.3, вскоре после начала облучения устанавливается постоянная скорость накопления уксусной кислоты. В присутствии кислорода воздуха скорость процесса всего в 1,5-2 раза больше, чем в вакууме. Оценка квантового выхода образования уксусной кислоты при интенсивности света ($\lambda=254$ нм) $I=1 \cdot 10^{15}$ квант/см²•с дает величину $\Phi=0,02$ близкую к значению квантового выхода разрушения сложноэфирных групп ($\Phi=0,015$), измеренному в сходных условиях [12]. Близкое значение квантового выхода образования уксусной кислоты $\Phi=0,01$ получено в случае фотолиза поливинилацетата при меньшей интенсивности $I=5,7 \cdot 10^{14}$ квант/см²•сек [13]. Данные о влиянии температуры на скорость образования уксусной кислоты приведены в таблице 1. Энергия активации реакции образования уксусной кислоты при облучении АЦ, рассчитанная по этим результатам, оказалась равна $E_f=9,66$ кДж/моль, что характерно для фотопроцессов. Таблица 1 - Влияние температуры на скорость образования уксусной кислоты при старении АЦ в вакууме в темноте (W_t) и под действием света (W_f) Т, К $W_t \cdot 10^6$ моль/кг•сек $W_f \cdot 10^6$ моль/кг•сек 253 0,01 0,46 298 0,001 - 0,01 1,15 366 3,90 2,12 (W_f получена вычитанием W_t из общей скорости процесса под действием света). Отметим, что образование уксусной кислоты идет не только под действием света, но и в темноте. Оценка энергии активации темного процесса дает величину $E_t = 42 - 55$ кДж/моль. Измерение стационарных скоростей образования уксусной кислоты в широком диапазоне интенсивностей света показывает, что зависимость скорости процесса от интенсивности света имеет сложный характер (рис.4). При больших интенсивностях ($I > 1 \cdot 10^{14}$ квант/см²•сек), $W \sim I^{1,5}$; при малых интенсивностях

($I \cdot 10^{13}$ квант/см²•сек), $W \sim I^{0,5}$ и лишь при промежуточных значениях $I = (0,1 - 1) \cdot 10^{14}$ квант/см²•сек скорость процесса пропорциональна интенсивности света. Наличие периодов индукции на кинетических кривых накопления уксусной кислоты (рис.3) и существование более высокого, чем единица, порядка реакции по интенсивности света не согласуется с гипотезой об образовании уксусной кислоты в первичном процессе фотолиза сложноэфирной связи. Дополнительное подтверждение этому выводу получено в опытах по измерению зависимости скорости образования уксусной кислоты от интенсивности света на одной и той же пленке. Было обнаружено, что если пленку облучать переходя от меньшей интенсивности к большей, то $W \sim I^{1,5}$ (рис.4, прямая 1). Если же при облучении пленки интенсивность последовательно уменьшать, то $W \sim I$ (рис.4, прямая 2). Эти данные показывают, что уксусная кислота образуется при фотолизе промежуточного продукта, концентрация которого зависит от интенсивности света. Таким промежуточным продуктом могут быть радикалы, фотолиз которых ведет к образованию уксусной кислоты. Сказанное иллюстрирует в общем виде схема 2: $\text{АЦ} + h\nu \rightarrow R^* R + h\nu \rightarrow \text{АсОН} + R^* R^* + R^* \rightarrow \text{продукты}$. Рис. 4 - Влияние интенсивности света на скорость накопления уксусной кислоты при последовательном увеличении (1) и уменьшении (2) интенсивности света при облучении одной и той же плёнки АЦ в вакууме при 25°C Обнаруженный гистерезис зависимости скорости фотолиза от интенсивности света непосредственно связан с концентрацией радикалов. При последовательном уменьшении интенсивности света концентрация радикалов за время опыта оставалась неизменной и равной максимальной стационарной концентрации радикалов, достигнутой при наибольшей интенсивности света. Соответственно и скорость образования уксусной кислоты в этих специально подобранных условиях оказывалась пропорциональна интенсивности света при постоянной концентрации радикалов. Если теперь дать возможность радикалам погибнуть и возобновить облучение, последовательно переходя от меньшей интенсивности к большей, то стационарная концентрация радикалов будет увеличиваться пропорционально $I^{0,5}$, а скорость фотолиза – пропорционально $I^{1,5}$. Следовательно, скорость фотолиза пропорциональна интенсивности света и концентрации радикалов.

Закключение Изучены кинетические закономерности процесса поглощения кислорода при окислении диацетата целлюлозы (ДАЦ) под действием УФ-света и в темноте при температуре 298К. Обнаружены эффекты фотохимического преддействия и последствия, которые объяснены на основе представлений о том, что фотоокисление ДАЦ является цепным процессом с квадратичным обрывом цепей окисления. Изученная кинетика гибели радикалов в ДАЦ показывает, что фотоокисление ДАЦ идет с очень короткими цепями ($\nu = 1-2$ звена). Следовательно, добавки из класса ингибиторов цепного процесса, взаимодействующие со свободными радикалами, будут малоэффективными

светостабилизаторами ДАЦ. Обнаружено, что уксусная кислота образуется при фотолизе промежуточного продукта, концентрация которого зависит от интенсивности света. Таким промежуточным продуктом могут быть радикалы, фотолиз которых ведет к образованию уксусной кислоты