

HALINA KACZMAREK^{1)*)}, PIOTR GAŁKA¹⁾, ANDRZEJ WRZYSZCZYŃSKI²⁾,
KAROL OLSZEWSKI¹⁾, HENRYK JANOTA²⁾

Wpływ nowego fotoinicjatora na przebieg reakcji fotochemicznych w poli(chloroku winylu)

Streszczenie — Przedstawiono dwuetapową syntezę nowego fotoinicjatora degradacji polimerów, mianowicie 4-metoksybenzoesu 5-(4-benzoylofenylu), którego użyto do modyfikacji fizycznej poli(chloroku winylu) (PVC). Przebieg procesów fotochemicznych przebiegających w tym modyfikatorze oraz w cienkich błonach samego PVC i PVC z 2-proc. zawartością inicjatora badano metodami spektroskopii absorpcyjnej (UV-Vis i FT-IR). Stwierdzono przyspieszające działanie dodanego związku w procesie dehydrochlorowania i utleniania PVC pod wpływem promieniowania UV o długości fali $\lambda = 254$ nm. Zaproponowano mechanizm reakcji fotochemicznych zainicjowanych w PVC przez omawiany fotoinicjator.

Słowa kluczowe: poli(chlorek winylu), fotoinicjator, fotoinicjowana degradacja, spektroskopia absorpcyjna.

EFFECT OF NEW PHOTOINITIATOR ON THE COURSES OF PHOTOCHEMICAL REACTIONS IN POLY (VINYL CHLORIDE)

Summary — A two-stage synthesis of new photoinitiator of polymer degradation, namely S-(4-benzoylphenyl)-4-methoxythiobenzoate, is presented [equation (1) and (2)]. The initiator was used for physical modification of poly(vinyl chloride) (PVC). The courses of photochemical processes going in thin films made of PVC itself or with addition of 2 % of initiator were investigated by absorption spectroscopy (UV-Vis and FTIR, Fig. 1—7). It has been found that the initiator accelerated the processes of dehydrochlorination and oxidation of PVC under the influence of UV radiation of wavelength $\lambda = 254$ nm. The mechanism of photochemical reactions initiated in PVC by the initiator discussed was proposed.

Key words: poly(vinyl chloride), photoinitiator, photodegradation, absorption spectroscopy.

Związki chemiczne z wiązaniami C-S w wyniku naswietlania nadfioletową częścią promieniowania elektromagnetycznego ulegają dysocjacji z utworzeniem rodników tiolowych oraz rodników, których gęstość spinowa umiejscowiona jest na atomie węgla. Wydajność takiego procesu fotodysocjacji nie zależy w istotnym stopniu od długości fali padającego promieniowania [1]. Utworzone rodniki są zdolne do szybkiej reakcji z olefinami prowadzącej do powstawania związków wielkocząsteczkowych [2—5]. Rodniki tiolowe i benzoilowe odszczepiają również atom wodoru od substancji organicznych obecnych w środowisku reakcji [1, 6]. Dlatego związki generujące w wyniku napromienienia powyższe rodniki często stosuje się jako inicjatory procesu fotodegradacji polimerów [7—9].

Celem opisanej w niniejszej publikacji pracy było otrzymanie nowego fotoczułego związku — 4-metoksybenzoesu 5-(4-benzoylofenylu) — i zbadanie jego wpły-

wu na utleniającą fotodegradację handlowego poli(chloroku winylu) (PVC).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Jako matrycę polimerową użyto poli(chloroku winylu), PVC S-67, Anwil, Włocławek ($M_w = 129\ 300$, $M_n = 99\ 600$). Handlowy polimer w postaci proszku odmywano gorącą wodą destylowaną i wytrząsano przez 4 h w celu usunięcia zanieczyszczeń pozostałych po polimeryzacji, następnie przemywano metanolem i suszono w suszarce próżniowej.

Fotoinicjator, stanowiący 4-metoksybenzoesan 5-(4-benzoylofenylu), otrzymano w warunkach laboratoryjnych w sposób opisany w dalszym tekście.

Rozpuszczalnikami stosowanymi do otrzymywania badanych błon PVC były tetrahydrofuran (THF) i 1,1,2,2-tetrachloroetan (TCE), cz.d.a., Sigma-Aldrich.

Synteza i charakterystyka fotoinicjatora

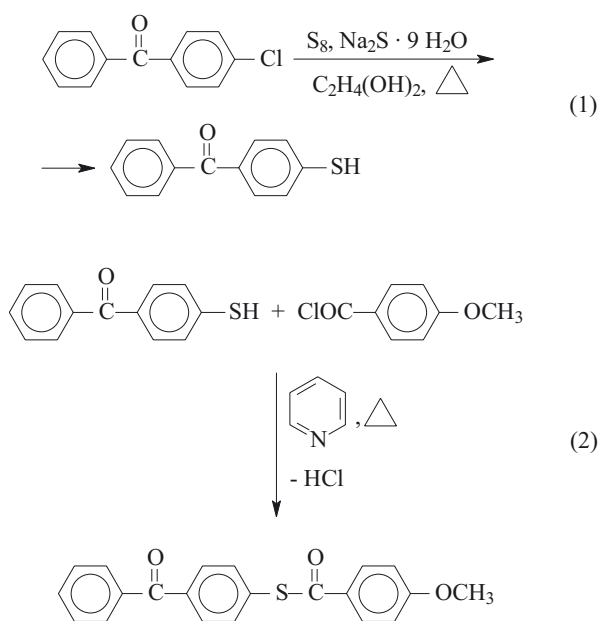
Przebieg dwuetapowej syntezy fotoinicjatora przedstawiają równania (1) i (2).

¹⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

²⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

^{*)} Adres do korespondencji; e-mail: halina@chem.uni.torun.pl

Pierwszy etap [równanie (1)] stanowiło otrzymanie 4-benzoilofenyliolu. W tym celu w kolbie trójzycznej pojemności 500,0 cm³ zaopatrzonej w termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono 30,0 g (0,277 mola) 4-chlorobenzofenonu, 3,4 g (0,106 mola) siarki sublimowanej oraz 24,9 g (0,104 mola) Na₂S · 9 H₂O (wszystkie odczynniki cz.d.a., POCh, Gliwice). Mieszaninę tę rozpuszczono w 160,0 cm³ glikolu etylenowego i ogrzewano w temperaturze wrzenia (145 °C) w ciągu 6 h w atmosferze azotu. Następnie mieszaninę poreakcyjną przesączono (osad stanowił nieprzereagowany 4-chlorobenzofenon), przesącz powoli wlało do zimnej wody i zakwaszono kwasem solnym do pH = 4,5. Wytrącony żółty osad odsączono, przemyto zimną wodą, rozpuszczono w 200,0 cm³ 10-proc. roztworu NaOH i znowu przesączono. Roztwór ponownie zakwaszono kwasem solnym, a wytrącony osad wysuszono i przekrystalizowano z alkoholu etylowego. Temperatura topnienia tak otrzymanego 4-benzoilofenyliolu wynosiła 59–61 °C a całkowita wydajność 28 %.



Na drugim etapie [równanie (2)] do kolby okrągłej pojemności 50,0 cm³ zaopatrzonej w mieszałko elektromechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadzono 1,50 g (0,007 mola) 4-benzoilofenyliolu, 10,00 cm³ pirydyny (POCh, Gliwice) i 1,70 g (0,01 mola) 4-metoksychlorku benzoilu (firmy Merck). Całość, mieszając, ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 1 h, po czym mieszaninę reakcyjną schłodzono, przelano do zlewki z zimną wodą a wytrącony osad odsączono i przekrystalizowano z alkoholu etylowego. Otrzymano 1,10 g czystego produktu (wydajność 45,08 %) o temperaturze topnienia 103,0 °C.

Produkt scharakteryzowano na podstawie wyników oznaczania zawartości siarki oraz analizy spektroskopowej (IR, NMR):

— zawartość siarki w związku o sumarycznym wzorze C₂₁H₁₆O₃S (masa molowa = 348,40 g/mol) wynosiła (m/m): obliczona 9,18 %, otrzymana 9,22 %;

— widmo IR_(KBr), cm⁻¹ (spektrometr FT-IR Genesis II firmy Mattson, USA): 1647 (CO), 1667 (S-C=O), 2839 (OCH₃);

— widmo ¹H NMR, ppm (spektrometr NMR Bruker 300 Hz, rozpuszczalnik deuterowany chloroform): 13 H_(Ar)- 7,09—8,04; 3H_(CH₃)- 3,92.

Otrzymywanie próbek do badań reakcji fotochemicznych

Przygotowano 2-proc. (m/m) roztwory PVC i fotoinicjatora w mieszaninie THF:TCE (1:1 obj.). W celu uzyskania błon polimeru mieszano te dwa roztwory w odpowiedniej proporcji, wylewano na wypoziomowane płytki szklane lub bezpośrednio na okienka spektrometryczne z KBr, odparowywano rozpuszczalnik i pozostałość suszono do stałej masy w suszarce próżniowej. Jednocześnie w takich samych warunkach przygotowywano porównawczą próbkę czystego PVC bez dodatku fotoinicjatora. Grubość tak otrzymanych błon wynosiła ok. 10 μm.

Napromienianie próbek

Próbki błon napromieniano niskociśnieniową lampą rtęciową TUV 30W (Philips, Holandia) w atmosferze powietrza. Długość fali emitowanego promieniowania wynosiła 253,7 nm, a natężenie światła podającego na powierzchnię próbki, zmierzone za pomocą radiometru IL 1400A firmy International Lights (USA) było równe 3,21 mW/cm².

Metodyka badań

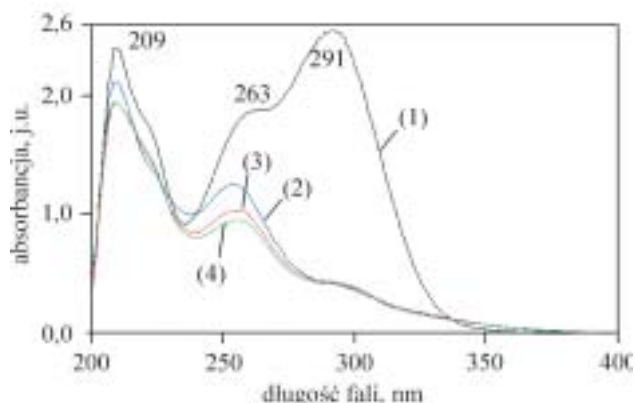
— Przebieg reakcji fotochemicznych w próbkach PVC bez i z 2-proc. dodatkiem fotoinicjatora śledzono rejestrując systematycznie widma absorpcyjne w zakresie podczerwieni i UV-Vis (spektrometr UV-Vis 1601PS, Shimadzu, Japonia) po różnych czasach naświetlania. W celu ilościowego porównania obserwowanych procesów w poszczególnych próbkach obliczano absorbancję lub intensywność integralną (pole powierzchni) wybranych pasm absorpcyjnych wykorzystując firmowy program WinFirst. Każdy wynik był średnią z pomiaru 2 identycznych próbek. Do rozkładu złożonego pasma karbonylowego na składowe posłużył program Fityk (autor — Marcin Wojdyr, Politechnika Warszawska) [10]. Krzywe dopasowywano metodą najmniejszych kwadratów stosując funkcję Gaussa.

— Morfologię powierzchni próbek obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) LEO 1430VP z wykorzystaniem detektora elektronów rozproszonych (BSE).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Fotoliza inicjatora

Widma absorpcyjne UV-Vis fotoinicjatora w metanolu przed i po naświetlaniu lampą rtęciową przedstawia rys. 1. Widmo (1) wyjściowej, nienaświetlanej próbki wykazuje dwa wyraźne maksima absorpcji promieniowania przy 209 oraz 291 nm (nakładające się na mniej



Rys. 1. Widma UV-Vis fotoinicjatora w roztworze metanolu (stężenie $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) przed (1) i po napromienianiu UV w ciągu 10 (2), 15 (3) i 20 (4) min

Fig. 1. UV-Vis spectra of photoinitiator in methanol solution, before (1) and after UV irradiation for 10 (2), 15 (3) or 20 min (4); $C_m = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

intensywne pasmo 263 nm) i różni się od opisanych w literaturze widm absorpcyjnych ketonów aromatycznych zawierających ugrupowania benzoilowe. Na przykład, widmo benzofenonu (w cykloheksanie) [11] wykazuje dwa wyraźne maksima — pierwsze przy ok. 250 nm ($\epsilon_{maks.} = 18\,500$) i drugie przy ok. 350 nm ($\epsilon_{maks.} = 120$). Pasma krótkofalowe jest związane z przejściem $\pi \rightarrow \pi^*$, natomiast bardziej długofalowe — z przejściem typu $n \rightarrow \pi^*$ grupy karbonylowej.

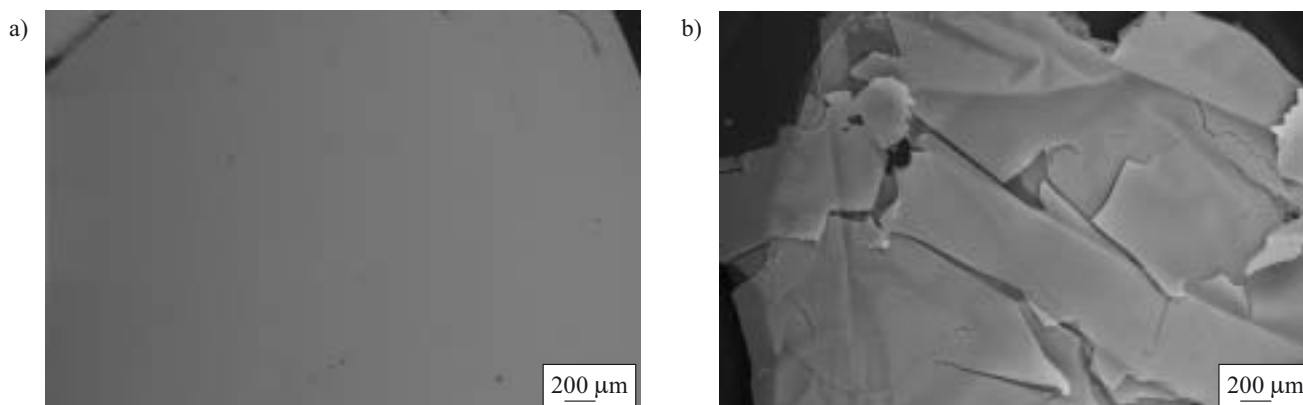
Zaobserwowane na rys. 1, spowodowane promieniowaniem, zmiany położenia pasm w widmie absorpcyjnym badanego w tej pracy fotoinicjatora w porównaniu z widmem benzofenonu wynikają z obecności podstawnika S-C(O)-Ph, co wpływa na zmianę poziomów energetycznych grupy karbonylowej; tak więc mniej energetyczne przejście ($n \rightarrow \pi^*$) przy 291 nm jest tu typem przejścia z przeniesieniem ładunku (*charge-transfer*). Działanie promieniowania UV na roztwór fotoinicjatora prowadzi do szybkich zmian w widmie elektronowym w zakresie 200–350 nm (widma 2, 3 i 4). Pasma o największej intensywności z maksimum przy 291 nm zanika całkowicie już po pierwszych 10 min napromieniania, a intensywność pozostałych pasm (209 i 263 nm) maleje stopniowo wraz z przedłużaniem tego czasu do 0,5 h. Świadczy to o fotochemicznym rozkładzie badanego związku zachodzącym z dużą szybkością i wydajnością.

Wpływ fotoinicjatora na stabilność fotochemiczną PVC

Ze względu na dużą kruchość cienkich próbek PVC, które nie zawierały modyfikatorów ani plastyfikatorów, porównawczy pomiar wpływu obecności fotoinicjatora na ich właściwości mechaniczne był niemożliwy, zaobserwowano jednak znaczny wzrost kruchości napromienianych błon PVC z dodatkiem inicjatora podczas zdejmowania z podłoża. Jak wynika z badania metodą SEM (rys. 2), próbka PVC bez fotoinicjatora nawet po 8 h napromieniania zachowuje ciągłą strukturę (brak wyraźnych defektów), podczas gdy takiej samej grubości próbka PVC zawierająca 2 % tego związku już po 5 h uległa pokruszeniu.

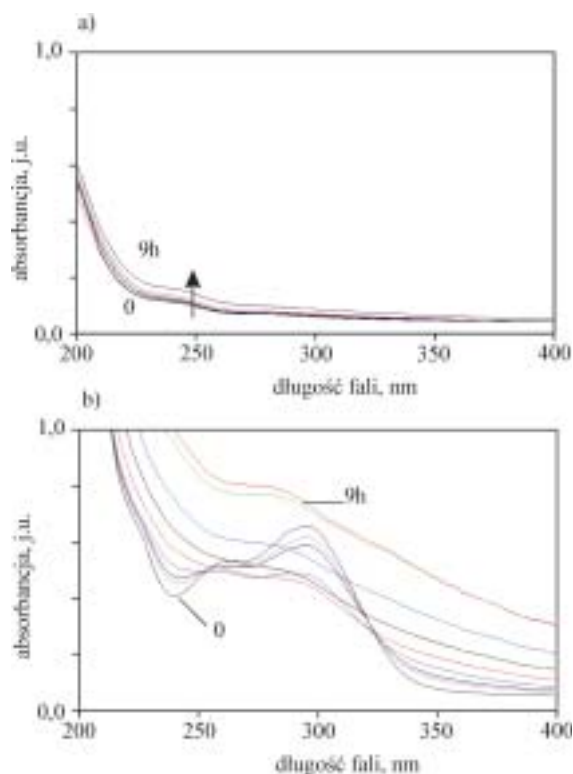
Badania metodą UV-Vis

Analiza widm elektronowych PVC jest bardzo przydatna w badaniu procesu jego dehydrochlorowania, któremu towarzyszy tworzenie sprzężonych wiązań podwójnych (układu wiązań polienowych) w łańcuchach polimeru. W widmie nienapromienianego PVC z 2-proc.



Rys. 2. Obrazy SEM błon samego PVC po 8 h napromieniania (a) i PVC z 2-proc. dodatkiem fotoinicjatora po 5 h napromieniania (b)

Fig. 2. SEM images of the films of PVC itself after 8 h of irradiation (a) and PVC with 2 % of photoinitiator after 5 h of irradiation (b)

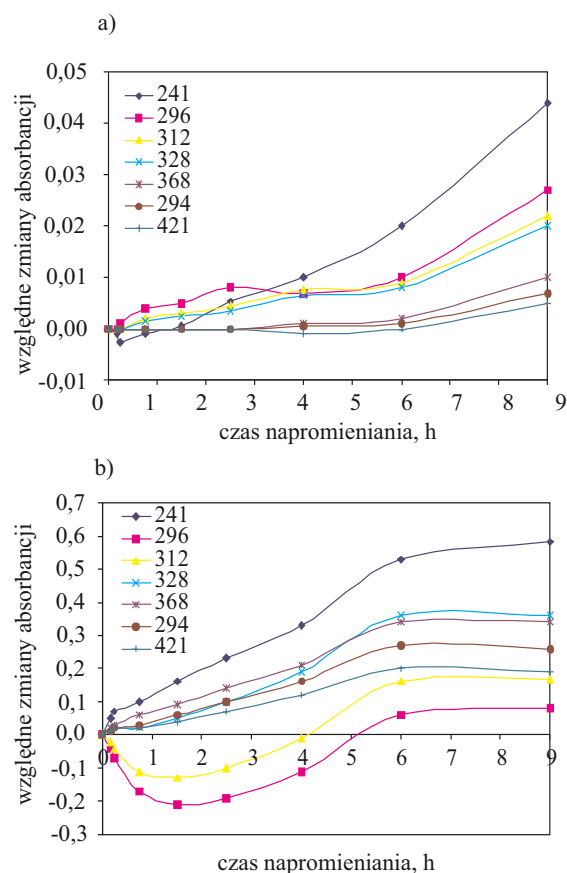


Rys. 3. Wpływ czasu napromieniania (do 9 h) na zmiany w widmach UV-Vis samego PVC (a) i PVC z 2-proc. dodatkiem fotoinicjatora (b)

Fig. 3. Effect of irradiation time (up to 9 h) on the changes in UV-Vis spectra of PVC itself (a) and PVC with 2 % of photoinitiator (b)

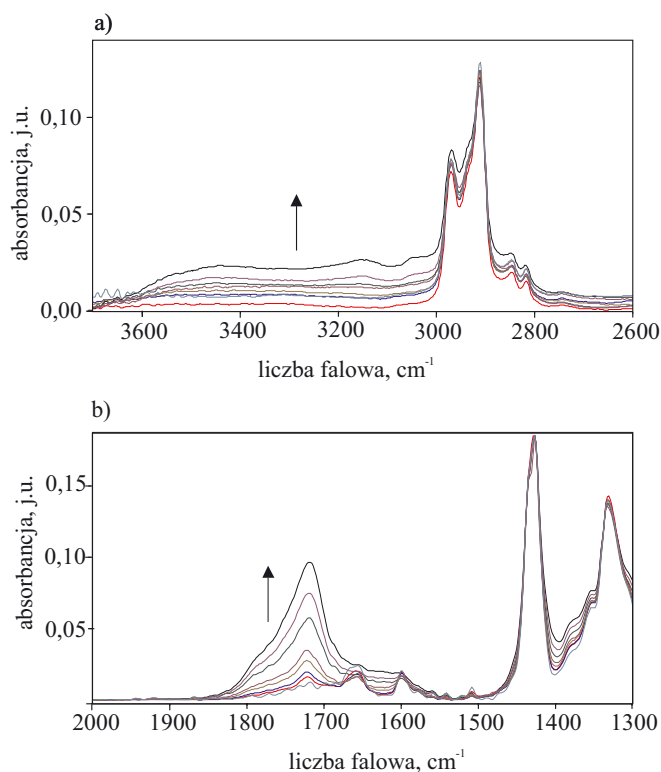
dodatkiem fotoinicjatora widoczne jest krótkofalowe pasmo absorpcyjne tego ostatniego (<250 nm) o kształcie podobnym do kształtu w widmie na rys. 1. Intensywność odpowiednich pasm maleje w miarę upływu czasu napromieniania próbki, a całkowity ich zanik obserwuje się po 1,5 h działania UV (rys. 3). Jednocześnie absorbancja w zakresie długofalowym (>300 nm) rośnie wraz z przedłużaniem czasu napromieniania, co jest spowodowane fotodehydrochlorowaniem PVC (rys. 3b).

Ze względu na nakładanie się pasm absorpcyjnych wielu różnych produktów fotodegradacji, w celu ilościowego porównania procesu fotodehydrochlorowania w próbkach PVC bez modyfikatora (rys. 3a) i z jego udziałem (rys. 3b), obliczono wartości absorbancji odnoszące się do wybranych długości fal: 241, 296, 312, 368,



Rys. 4. Kinetyka tworzenia grup polienu w samym PVC (a) i w PVC z 2-proc. dodatkiem fotoinicjatora (b); poszczególne wartości długości fali (nm) są oznaczone odmiennymi kolorami, tak jak podano na rysunku

Fig. 4. Kinetics of polyene groups' formation in PVC itself (a) and in PVC with 2 % of photoinitiator (b); particular values of wavelengths (nm) are marked with different colors, as in the figure



Rys. 5. Wywołane promieniowaniem UV zmiany w widmach FT-IR PVC z 2-proc. dodatkiem fotoinicjatora w zależności od czasu napromieniania w przedziale 0—9 h (wzrost w kierunku strzałki): a) zakres grup hydroksylowych, b) zakres grup karbonylowych

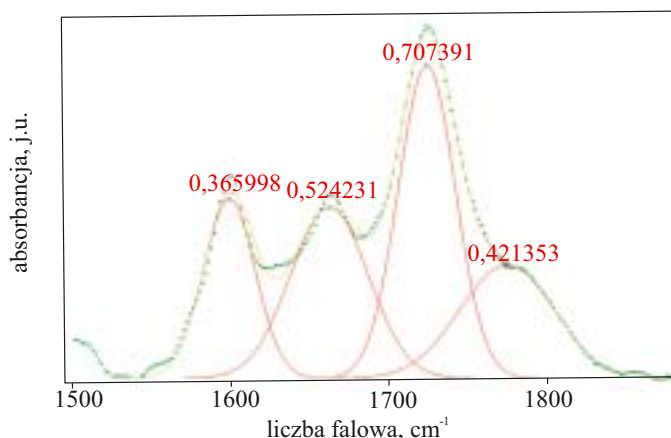
Fig. 5. Changes of FTIR spectra of PVC with 2 % of photoinitiator, caused by UV irradiation: a) range of hydroxyl groups, b) range of carbonyl groups

394, 421 nm, które można przypisać układom polienurowym z różną długością łańcucha: $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ gdzie $n = 2, 4, 7, 8$ lub 9 [12]. Odpowiednie dane ilustruje rys. 4; ujemne zmiany absorpcji pasm przy 296 i 312 nm są spowodowane fotolizą inicjatora, który również absorbuje promieniowanie w tym zakresie.

Widma UV-Vis (rys. 3) a także krzywe kinetyczne obrazujące zmiany absorpcji przy wybranych długościach fal (rys. 4) wskazują na bardziej wydajny przebieg fotodehydrochlorowania PVC modyfikowanego 2-proc. dodatkiem badanego fotoinicjatora.

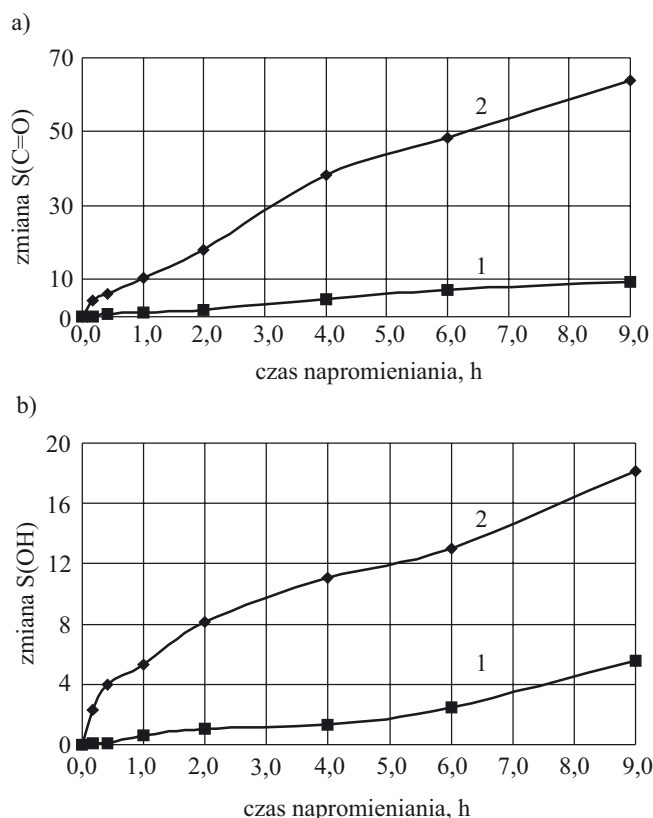
Badania metodą FT-IR

Spektroskopia FT-IR pozwala na monitorowanie przebiegu fotoutleniania polimeru. Rysunek 5 przedstawia przykład zmian w widmie w podczerwieni napromienianego PVC zawierającego 2 % fotoinicjatora. W przypadku zarówno tej próbki, jak i próbki samego PVC wraz z przedłużaniem czasu napromieniania obserwuje się systematyczny wzrost absorpcji pasma



Rys. 6. Przykład rozkładu złożonego pasma karbonylowego w widmie FT-IR poli(chlorku winylu) zawierającego 2 % mas. fotoinicjatora po 5 h napromieniania. Krzywa zielona — widmo eksperymentalne, krzywa żółta (teoretyczna) uzyskana w wyniku dopasowania funkcji matematycznej do widma eksperymentalnego w programie Fityk, krzywe czerwone — pasma składowe otrzymane metodą matematycznego rozkładu wykreślonej funkcji teoretycznej. Liczby na wykresie są wartościami intensywności integralnych (tj. pól powierzchni pasm absorpcyjnych) poszczególnych składowych w jednostkach umownych

Fig. 6. Example of deconvolution of the complex carbonyl band in FTIR spectrum of poly(vinyl chloride) containing 2 % of photoinitiator, after 5 h of irradiation. Green curve — experimental spectrum, yellow (theoretical) curve — obtained by fitting of mathematical function with experimental spectrum in Fityk programme, red curves — bands components, obtained by mathematical distribution of plotted theoretical function. The numbers on the plot are the values of integral intensities (i.e. surface areas of absorption bands) of particular components, in arbitrary units



Rys. 7. Kinetyka tworzenia grup karbonylowych (a) i hydroksylowych (b) w samym PVC (1) i w PVC z 2-proc. dodatkiem fotoinicjatora (2) wyznaczona na podstawie względnych (w %) zmian intensywności integralnych, tj. pól powierzchni pasm absorpcyjnych (S): $\Delta S(\text{OH}$ lub $\text{C}=\text{O})$, % = $[(S_t - S_0)/S_0] \cdot 100$ %, gdzie: S_0 — pole powierzchni pasma absorpcyjnego (grup OH lub $\text{C}=\text{O}$) w widmie próbki nienaświetlanej, S_t — pole powierzchni tego pasma po czasie napromieniania t

Fig. 7. Kinetics of carbonyl (a) and hydroxyl (b) groups' formation in PVC itself (1) and in PVC with 2 % of photoinitiator (2), calculated on the basis of relative changes (in %) of integral intensities, i.e. surface areas of absorption bands (S): $\Delta S(\text{OH}$ or $\text{C}=\text{O})$, % = $[(S_t - S_0)/S_0] \cdot 100$ %, where S_0 — surface area of absorption band (attributed to OH or $\text{C}=\text{O}$ groups) in the spectrum of non-irradiated sample, S_t — surface area of this absorption band after t time of irradiation of the sample

hydroksylowego i karbonylowego, w zakresie, odpowiednio 3100—3700 i 1550—1850 cm^{-1} . Szerokość tych pasm świadczy o powstawaniu wielu różnorodnych grup funkcyjnych w makrocząsteczkach. Pasma karbonylowe rozłożono na składowe (rys. 6), a do porównania przebiegu fotodegradacji utleniającej w próbkach PVC i PVC + inicjator wybrano pasmo z maksimum przy 1720 cm^{-1} (rys. 7a), odpowiadające tworzącym się grupom ketonowym [12, 13]. Ponadto, kinetykę fotoutleniania scharakteryzowano na podstawie intensywności integralnych pasma wodorotlenowego (rys. 7b). Należy podkreślić, że do badań porównawczych wybierano próbki tej samej grubości.

Jak widać z rys. 7, obecność fotoinicjatora znacznie przyspiesza proces fotoutleniania i jednocześnie zwiększa jego wydajność. Największe przyspieszenie reakcji obserwuje się na pierwszym etapie napromieniania — w ciągu pierwszych 4 h — a następny spadek jej szybkości jest prawdopodobnie spowodowany całkowitym zużyciem inicjatora i terminacją łańcuchowej reakcji degradacji.

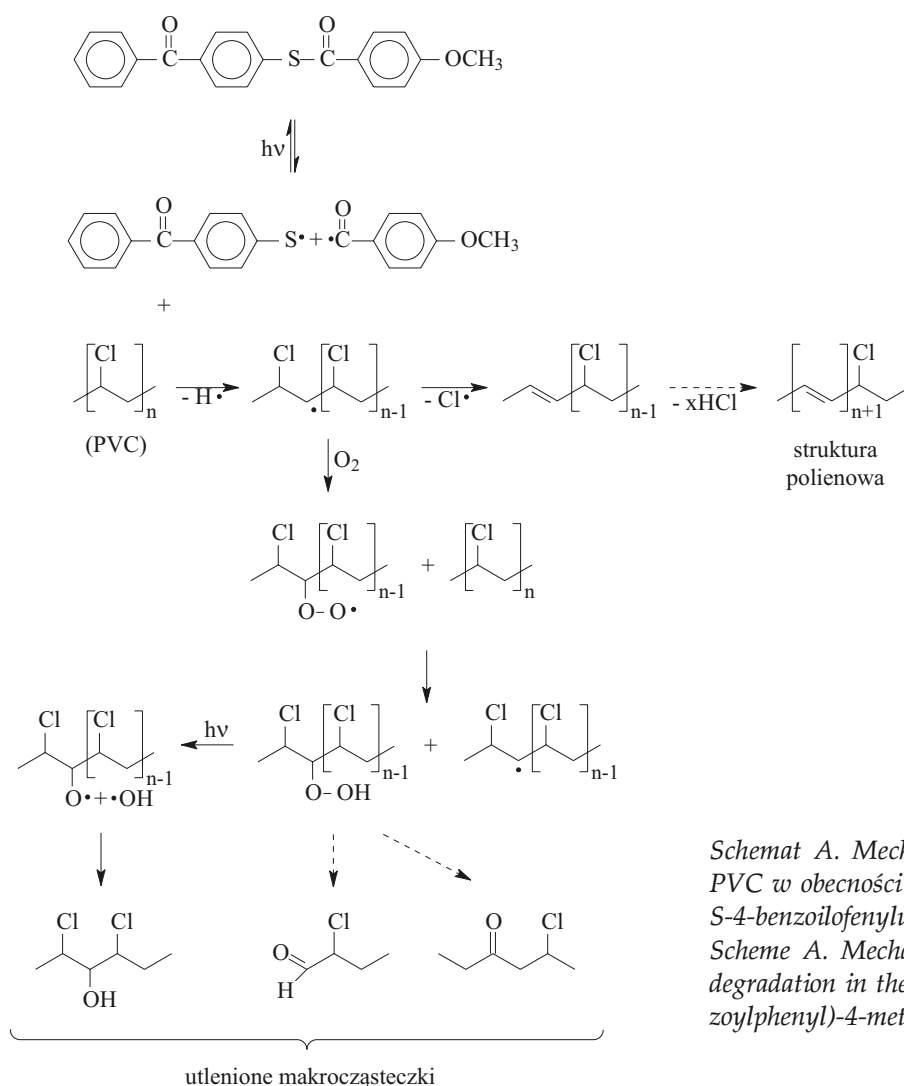
Mechanizm fotodegradacji PVC w obecności 4-metoksybenzoesu S-4-benzoilofenyłu

Z danych literaturowych [1, 6, 14–19] wiadomo, że w badanym przez nas fotoinicjatorze w wyniku działania promieniowania UV o długości fali 254 nm fotodysocjacji ulega wiązanie S-C grupy karbonylowej. Niemodyfikowana próbka PVC w niewielkim tylko stopniu absorbuje promieniowanie emitowane przez lampę, przy czym absorpcja ta wynika z obecności defektów strukturalnych wywołanych zawsze obecnymi w polimerze zanieczyszczeniami [18, 19], których nie daje się usunąć metodami fizycznymi (np. na drodze ekstrakcji). Nawet ta niewielka zawartość zanieczyszczeń chemicznych jest już wystarczająca do zapoczątkowania fotodegradacji,

która w stosowanych przez nas warunkach przebiega jednak z umiarkowaną szybkością w porównaniu z szybkością degradacji próbki PVC z fotoinicjatorem. Błona PVC zawierająca 2-proc. (m/m) dodatek tego związku charakteryzuje się (w warunkach takiej samej grubości) znacznie większą absorpcją promieniowania emitowanego przez źródło ze względu na obecność grup chromoforowych wprowadzonych z nim do matrycy polimeru. Zaabsorbowana energia zostaje zużyta na fotodysocjację inicjatora, a powstałe w tym procesie rodniki tiolowe i benzoilowe mogą odrywać atom wodoru od dowolnej substancji obecnej w środowisku reakcji, a więc i od PVC.

Opierając się na danych literaturowych dotyczących fotodegradacji poli(chlorku winylu) [13, 20–23] można zaproponować mechanizm takiej reakcji w obecności 4-metoksybenzoesu S-4-benzoilofenyłu. Schemat A przedstawia główne etapy złożonych, konkurencyjnych procesów przebiegających w toku fotodegradacji modyfikowanego PVC i potwierdzonych wynikami niniejszych badań.

Jak wspomnieliśmy, omawiany fotoinicjator szybko (aczkolwiek z mniejszą szybkością niż w metanolu) roz-



Schemat A. Mechanizm fotodegradacji PVC w obecności 4-metoksybenzoesu S-4-benzoilofenyłu

Scheme A. Mechanism of PVC photodegradation in the presence of S-(4-benzoylphenyl)-4-methoxythiobenzoate

klada się w matrycy PVC. Nawet jego niewielka zawartość (2 %) inicjuje degradację utleniającą polimeru pod wpływem promieniowania UV. Oderwanie atomu wodoru od makrocząsteczki w dowolnym miejscu (uprzywilejowane z tego punktu widzenia są, oczywiście, tzw. słabe punkty stanowiące defekty strukturalne, np. trzeciorzędowe atomy węgla) powoduje charakterystyczne dla PVC reakcje łańcuchowe (typu zamka błyskawicznego), prowadzące do jego dalszej degradacji. Produktami tych reakcji są makrocząsteczki zawierające różnorodne grupy utlenione (np. wodoronadtlenkowe, hydroksylowe, aldehydowe, ketonowe) oraz różniące się długością układy polienowe, których obecność potwierdzają widma absorpcyjne IR i UV-Vis.

PODSUMOWANIE

Naświetlanie fotoczułego związku — jakim jest 4-metoksybenzoesan S-4-benzoilofenyłu — obecnego w próbce PVC powoduje fotodysocjację wiązania S-C grupy karbonylowej i powstawanie rodników tiolowych oraz metoksybenzoilowych. Niewielki dodatek tego fotoinicjatora (2 % m/m) do matrycy poli(chloroku winylu) w istotny sposób wpływa na przebieg reakcji fotochemicznych z udziałem polimeru, co zostało przez nas stwierdzone na podstawie badań metodą spektroskopii UV-Vis i FT-IR. Obserwuje się mianowicie przyspieszenie fotodehydrochlorowania i fotoutleniania tak modyfikowanego polimeru w porównaniu z odpowiednimi zmianami próbki PVC bez dodatku inicjatora. Jest to wynik reakcji pochodzących z inicjatora wolnych rodników z makrocząsteczkami, przy czym najbardziej prawdopodobna jest reakcja odrywania wodoru przez rodniki metoksybenzoilowe.

Wzrost kruchości próbek sugeruje ponadto intensywne pękanie łańcuchów, któremu może towarzyszyć sieciowanie, będące efektem rekombinacji makrorodników. Są to typowe reakcje zachodzące w napromienianym PVC, a wpływ fotoinicjatora na te procesy w matrycy polimeru będzie przedmiotem naszego dalszego zainteresowania.

Warto przy tym podkreślić, że niniejsza praca stanowi fragment badań dotyczących możliwości uzyskiwania z udziałem poli(chloroku winylu) tworzyw wielkocząsteczkowych charakteryzujących się ograniczonym czasem użytkowania, a więc ulegających biodegradacji [24].

LITERATURA

1. Wrzyszczyński A., Bartoszewicz J., Hug G. L., Marciniak B., Pączkowski J.: *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* 2003, **155**, 253.

2. Pryor W. A.: „Free Radicals”, McGraw-Hill, New York 1966.
3. Groenboom C. J., Hageman H. J., Overem T., Weber A. J. M.: *Macromol. Chem.* 1982, **183**, 281.
4. Fischer H., Baer R., Hany R., Varhoolen L., Walbiner M.: *J. Chem. Soc. Perkin II* 1992, 787.
5. Wrzyszczyński A., Janota H.: *Polimery* 1996, **41**, 560.
6. Ito O.: „Reactions of Aromatic Thiyl Radicals in the Chemistry of Free Radicals: S-Centered Radicals”, Wiley, New York, 1999, rozdz. 6, str. 294.
7. Sikkema K., Cross G. S., Hanner M. J., Priddy D. B.: *Polym. Degrad. Stab.* 1992, **38**, 113.
8. McNeil I. C., Zulfigar S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1985, **10**, 189.
9. Bousquet J. A., Fouassier J. P.: *Polym. Degrad. Stab.* 1987, **18**, 163.
10. Wojdyr M.: <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>
11. Fouassier J. P., Loughnot D. J.: *Polym. Comm.* 1990, **31**, 418.
12. Owen E. D.: „Degradation and Stabilization of PVC”, Elsevier Applied Science Publishers, London 1984.
13. Praca zbiorowa: „Fotochemia polimerów” (red. Pączkowski J.), Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003, str. 200—206.
14. Wrzyszczyński A.: „Organiczne związki siarki jako inicjatory i koinicjatory fotopolimeryzacji rodnikowej”, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Technicznej-Rolniczej, Bydgoszcz 2004.
15. Burkey T. J., Griller D. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 246.
16. Fouassier J. P., Loughnot D. J.: *Polym. Rep.* 1990, **31**, 418.
17. Su J. J., Dai G. S., Wu S. K.: *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* 1994, **83**, 49.
18. Autrey T., Devadoss C., Sauerwein B., Franz J. A., Schuster G. B.: *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 869.
19. Praca zbiorowa: „Metody badania mechanizmów reakcji fotochemicznych” (red. Marciniak M.), Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań 1999.
20. Decker C., Balandier M.: *Polym. Photochem.* 1984, **5**, 267.
21. Rabek J. F., Ranby B., Skowroński T. A.: *Macromolecules* 1985, **5**, 267.
22. Torikai A., Hasegawa H.: *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **63**, 441.
23. Chen X., Wang J., Shen J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **87**, 527.
24. Kaczmarek H., Bajer K.: *Polimery* 2008, **53**, 631.

Otrzymano 15 I 2008 r.