

УДК 541.64:678.742:620.181

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ
МАТРИЦЫ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ
И СЕНСИБИЛИЗАЦИЮ ИМИ ФОТОСШИВАНИЯ ПОЛИМЕРА

Л. С. Богдан, А. С. Виноградова, Е. Г. Мойся,
А. Н. Файдыш

Данная работа посвящена исследованию влияния фазового состояния полиэтиленовой матрицы на электронные спектры примесных молекул, растворенных в полимере, и сенсибилизацию ими фотохимического сшивания полимера. Заметим, что сенсибилизация сшивания полимеров фотовоизбужденными примесными молекулами была исследована и ранее в работах многих авторов (см., например, [1–3]). Исследовалась также и зависимость спектров примесных молекул от фазового состояния полимерной матрицы [4–6]. В данной работе оба эти вопроса исследуются одновременно на одинаковых объектах: сопоставляются спектральные характеристики примесных молекул-сенсибилизаторов со структурными изменениями полимера-матрицы в процессе фотохимического сшивания.

Это исследование проведено для примесных молекул антрацена и бензофенона в полиэтилене (ПЭ). Исследования проведены при температуре жидкого азота 77° К.

Спектры поглощения и люминесценции снимали и записывали на спектрометрах ДФС-12, ИСП-28 и ИСП-51 с фотоэлектрическими приставками и корректировали на спектральную чувствительность установок. Люминесценция возбуждалась лампами ДРШ-500 и ПРК-2 через фильтры, пропускающие области около 365 и 313 мк.

Для изменения концентраций (*c*) примеси в различных фазах ПЭ применяли следующую методику [4, 5]. Образцы одного типа (А) получали из раствора примеси и ПЭ низкого давления в ксиоле, после испарения последнего. Образцы другого типа (АК) получали после плавления образцов А и последующего медленного охлаждения их. В образцах А антрацен внедряется практически только в аморфную фазу ПЭ, а в АК он проникает и в кристаллическую фазу матрицы.

Полиэтилен с примесью антрацена. Спектры поглощения антрацена в аморфной и кристаллической фазах ПЭ имеют одинаковую электронно-колебательную структуру [5, 6], сходную с таковой в спектрах других растворов антрацена. Спектр поглощения в аморфной фазе состоит из полос: 26350; 26750; 27770; 28190; 29600; 29200; 29600; 30650, а в кристаллической фазе: 25560; 25950; 26990; 27390; 29410 см⁻¹.

В образцах А видны только следы полос поглощения антрацена в кристаллической фазе, а при переходе к образцам АК наблюдается значительное увеличение этого поглощения и небольшое ослабление поглощения в аморфной фазе.

По степени кристалличности (*v_k / v*), определяемой по измерениям плотности, и спектрам поглощения было установлено, что при введении в раствор антрацена концентрации *c* = 1 · 10⁻² г/см³ в аморфной фазе образцов А *c* = 9 · 10⁻³ и в аморфной и кристаллической фазах образцов АК концентрации соответственно равны 6 · 10⁻³ и 3 · 10⁻³ г/см³. Из этих результатов видно, что при плавлении образцов А происходит внедрение антрацена и в аморфную и в кристаллическую фазы.

В спектрах люминесценции образцов АК также наблюдается одна серия полос — полосы аморфной серии, для образцов АК наблюдается две серии полос (см. кривые 1, 2, рис. 1): аморфная — 26250, 25850, 24800, 23400 и кристаллическая — 25550, 25150, 24100, 22750 cm^{-1} . Для обеих серий приближенно выполняется правило зеркальной симметрии. Согласно измерениям в образцах АК поглощение в аморфной фазе примерно в два раза сильнее, чем в кристаллической фазе, а в люминесценции наоборот — интенсивность аморфной полосы сравнима или даже в 2—3 раза меньше интенсивности кристаллических полос. Из этого следует, что $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ энергии синглетного возбуждения передается от молекул антрацена в аморфной фазе к молекулам в кристаллической фазе ПЭ. Такая эффективная передача энергии возбуждения, обусловленная индуктивно-резонансным механизмом [7, 8], возможна при условии, что средние размеры аморфной и кристаллической областей будут порядка 50—150 Å [5—6]. При уменьшении концентрации до 10^{-3} г/см³ передача энергии уменьшается.

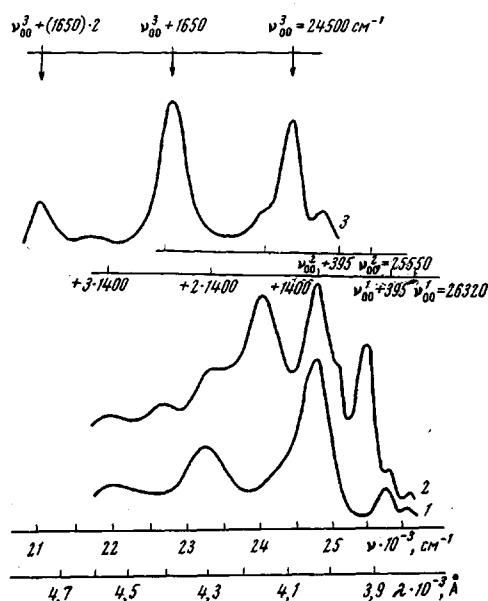


Рис. 1. Спектр флуоресценции антрацена в полиэтилене-матрице при 77°К, $c = 10^{-2}$ моль/л, возбуждение ртутной линией 365 (1, 2) и 313 мкм (3):

1 — спектр образцов типа А (антрацен в аморфной фазе ПЭ), 2 — то же для образцов типа АК (антрацен в аморфной и кристаллической фазах ПЭ); 3 — флуоресценция того же образца (АК) при возбуждении 313 мкм. На рисунке указаны полосы чистоэлектронных переходов полученных трех промежуточных спектров люминесценции ν_{00}^1 , ν_{00}^2 , ν_{00}^3 , а также основные электронно-колебательные полосы (с участием колебаний 395, 1400 и 1650 cm^{-1})

кристаллической серии полос, и обычная наблюдается появление излучения в длинноволновой области. Появление гель-фракции указывает на сенсибилизацию в этом случае возбужденными молекулами антрацена сшивания полимерных цепочек.

Исследование спектров поглощения и люминесценции показывает, что изменение концентрации «свободных» молекул антрацена и процесс сшивания осуществляются в основном в кристаллической фазе образцов. Однако, хотя и с меньшей скоростью, эти процессы протекают и в аморфной фазе образцов АК. Из этих данных следует, что процесс сшивания в кристаллической фазе ускоряет этот процесс и в аморфной фазе, что находится в соответствии с современными представлениями о структуре аморфно-

* Пользуемся случаем выразить благодарность А. А. Качану, В. А. Шрубовичу, Г. С. Чернявскому за помощь в налаживании методики определения гель-фракции, а также за участие в обсуждении полученных результатов.

кристаллических полимеров, согласно которым различные части макромолекул могут находиться в различных фазах полимеров.

Спектры люминесценции образцов ПЭ с примесными молекулами антрацена, по-разному внедренными в полимер, оказались по-разному зависящими от длины волны возбуждения. В рассмотренных выше опытах люминесценция возбуждалась $\lambda_v = 365 \text{ мкм}$. В образцах А переход от $\lambda_v = 365$ к $\lambda_v = 313 \text{ мкм}$ не изменяет спектра люминесценции антрацена. В образцах АК при 77° К возбуждение 313 мкм приводит к появлению аномального излучения, спектр которого существенно отличается от спектра при $\lambda_v = 365 \text{ мкм}$ (кривая 3, рис. 1). Начальная полоса ($v_{00}^3 = 24500 \text{ см}^{-1}$) этого аномального спектра даже относительно кристалла антрацена смещена в длинноволновую сторону $\sim 600 - 700 \text{ см}^{-1}$, а основная частота электронно-колебательной прогрессии равна 1650 см^{-1} вместо типичной для антрацена частоты 1400 см^{-1} . Уменьшение концентрации от 10^{-2} до 10^{-3} г/см^3 заметно не изменяет положения полос в аномальном спектре, но наблюдается некоторое перераспределение интенсивности в спектре.

При нагревании от 77 до 293° К аномальное излучение практически исчезает и сильно уменьшается общая интенсивность люминесценции. Аналогичное изменение температуры при $\lambda_v = 365 \text{ мкм}$ не изменяет структуры спектра и незначительно уменьшает интенсивность излучения. Структура спектра при $\lambda_v = 365 \text{ мкм}$ не изменяется при уменьшении интенсивности возбуждающего света до величины, соответствующей интенсивности ртутной линии 313 мкм .

Все установленное существенное различие в поведении антрацена в аморфной и кристаллической фазах ПЭ, вероятно, в значительной степени обусловлено увеличением плотности и упорядоченности структуры в кристаллической фазе. Это должно приводить к затруднению внедрения молекул примеси в кристаллическую фазу, усилию их взаимодействия с матрицей ПЭ, в частности, это вызывает смещение электронных спектров примеси в длинноволновую сторону [4, 6, 9, 10] и способствует сенсибилизации сшивания макромолекул ПЭ возбужденными молекулами антрацена, находящимися в кристаллических областях полимера. Проведенные исследования показывают, как и [4–6], что электронные спектры являются чувствительными индикаторами и их можно использовать для изучения характера изменений фазовых состояний полимеров.

Усиление взаимодействия молекул антрацена с ПЭ в образцах АК, очевидно, ответственно и за появление аномального излучения. Наблюданная зависимость излучения от длины волны возбуждающего света может быть обусловлена существованием молекул антрацена не только в обычной, но и в измененной конфигурации, возможно, вследствие различного взаимодействия с матрицей ПЭ. И если молекулы антрацена в обычной конфигурации возбуждаются при $\lambda_v = 365 \text{ мкм}$, то в измененной — при $\lambda_v = 313 \text{ мкм}$. Возможно также, что аномальное излучение возникает из-за изменения конфигурации молекул антрацена в возбужденном состоянии вследствие усиления взаимодействия ПЭ с возбужденными молекулами антрацена, обладающими повышенным запасом колебательной энергии при возбуждении $\lambda_v = 313 \text{ мкм}$.

Исчезновение аномального излучения при 293° К и одновременное с этим уменьшение интенсивности наблюдавшего излучения указывает на сильную зависимость квантового выхода аномального излучения от температуры. Сильная зависимость квантового выхода от температуры была ранее [11] установлена для D-излучения в кристаллах антрацена. Интересно отметить также определенное сходство спектра аномального излучения со спектром, возникающим при излучении молекул в искаженных местах решетки кристаллов антрацена [12, 13].

В люминесценции антрацена в ПЭ наблюдается также слабое послесвечение и при определенных условиях в длинноволновой области спектра

появляется слабоструктурное излучение. Эти виды излучений детально не исследовались, и природа их пока не ясна. Возможно первое из них обусловлено образованием триплетных состояний слабосвязанных комплексов антрацен — ПЭ [14]. Длинноволновое излучение появляется после облучения образцов суммарным светом и поэтому ясно, что за его возникновение ответственны продукты фотохимических превращений.

Полиэтилен с примесью бензофенона. В ПЭ с примесью бензофенона также наблюдаются две серии полос фосфоресценции, причем более коротковолновая серия значительно увеличивает свою интенсивность при переходе от А к АК образцам (рис. 2).

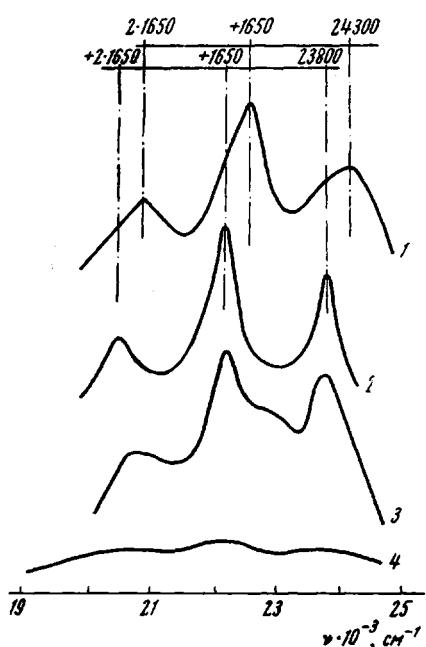


Рис. 2. Спектр фосфоресценции бензофенона, внедренного в полистилен-матрицу, при 77°K ; $c = 10^{-2}$ моль/л:

1 — спектр образца, в который бензофенон внедрен путем кратковременного выдерживания в промежуточном растворителе (ксилоле); 2 — то же для длительного набухания ПЭ в промежуточном растворителе, содержащем бензофенон; 3 — спектр пропитанного образца ПЭ с бензофеноном; 4 — спектр ПЭ с бензофеноном после 80 мин. облучения образца

Наблюдаемое в данных условиях индуцирующее действие молекул бензофенона на сшивание макромолекул установлено также в других работах [2, 16, 17].

Интересно сопоставить влияние возбужденных молекул антрацена и бензофенона на процессы фотохимического сшивания ПЭ. Отметим, прежде всего, что, в то время как бензофенон согласно литературным данным [2, 16, 17] является одним из активных сенсибилизаторов фотохимического сшивания, антрацен таким не является. Наши исследования, проведенные для образцов ПЭ с антраценом, внедренным лишь в аморфные области ПЭ, показали, что в этом случае антрацен не сенсибилизирует фотохимическое сшивание ПЭ. Однако при введении антрацена не только в кристаллические, но и в аморфные области ПЭ (образцы АК) положение существенно изменяется: антрацен сенсибилизирует фотохимическое сшивание почти столь же эффективно, как и бензофенон (19 и 24% гель-фракции соответственно за время облучения 40 мин.). Сопоставим более де-

朴实的中文翻译：

然而，当苯酚酮被引入到聚乙烯基质中时，观察到了两种不同的光致发光带。较弱的带在较长的波长处（约23800 cm⁻¹）出现。较强的带在较短的波长处（约21650 cm⁻¹）出现，并且其强度在从A（未掺杂）到AK（掺杂）样品的过渡过程中显著增加（图2）。然而，与蒽酮不同，苯酚酮能够很好地溶解在晶格间隙中。因此，在存在溶剂的情况下长时间的膨胀会导致苯酚酮分子在聚乙烯基质中的分布不均匀，从而导致光致发光带位置和强度的差异。这表明，除了三重态水平外，掺杂分子的位置也会影响光致发光的性质。

对样品进行总辐射剂量为24%的照射后，观察到了光致发光强度的显著降低。这种现象在聚丙烯酸酯中也有报道过。照射后，光致发光的电子-振动耦合结构消失，转化为无序的光致发光带，其最大强度约为22000 cm⁻¹（图2中的曲线4）。然而，作者错误地将该带误认为是苯酚酮的普通光致发光带。事实上，根据其出现的条件，它很可能是在三重态状态下形成的聚丙烯酸酯复合物的光致发光带。

тально действие возбужденных молекул антрацена и бензофенона на сшивание ПЭ.

Как мы уже отметили, при одной и той же концентрации примесей ($c = 10^{-2} \text{ г/см}^3$) эффективность сенсибилизирующего действия бензофенона оказалась несколько большей, чем антрацена. В бензофеноне вероятность интеркомбинационной конверсии ($S_1^* - T$) очень велика (близка к единице) и поэтому нет сомнения, что решающая роль в различных фотохимических действиях принадлежит молекулам бензофенона в триплетном состоянии.

В антрацене вероятность интеркомбинационной конверсии ($S_1^* - T$) примерно на три порядка меньше вероятности флуоресценции ($S_1^* - S_0$). Однако благодаря относительно большому времени жизни триплетного состояния молекул антрацена (порядка 10^{-2} сек.) концентрация «триплетных» молекул достаточно велика и поэтому они могут играть значительную роль в фотохимических реакциях [18–20].

Не исключено, что здесь определяющую роль может играть и различная эффективность взаимодействия триплетных молекул антрацена, с одной стороны, и триплетных молекул бензофенона — с другой — с макромолекулами полимера. Действительно, даже для одних и тех же молекул антрацена в ПЭ эффективность участия в процессах фотохимического сшивания существенно зависит от фазового состояния окружающего полимера, как это показано в данной работе. Тем более можно ожидать различие в выходах, когда сшивание полимера вызывается участием различных добавок. Следовательно, несмотря на различие в вероятностях интеркомбинационной конверсии $S_1 - T$ для рассмотренных примесных молекул антрацена и бензофенона, эффективности их участия в фотохимических процессах могут быть и, как показано, являются не сильно различающимися величинами.

Выводы

1. Для примесных молекул антрацена спектры поглощения и флуоресценции при переходе от внедрения молекул в аморфные области полиэтилена (ПЭ) к внедрению в кристаллические области смещаются в длинноволновую сторону на $\sim 800 \text{ см}^{-1}$, для спектров фосфоресценции бензофенона это смещение составляет $\sim 500 \text{ см}^{-1}$.

2. При внедрении антрацена в аморфную и кристаллическую фазы ПЭ наблюдается эффективная передача энергии возбуждения между молекулами антрацена в этих фазах, что может иметь место только при чередовании небольших объемов (порядка 100 \AA) указанных фаз.

3. Показано, что молекулы антрацена, внедренные лишь в аморфную фазу ПЭ, не являются сенсибилизаторами фотохимического сшивания полимера, в то время как внедренные в кристаллические и аморфные фазы становятся практически столь же эффективными сенсибилизаторами, как молекулы бензофенона.

4. При облучении суммарным светом ДРШ-500 эффективность сшивания ПЭ значительно большая в том случае, когда примесь бензофенона внедряется и в кристаллическую фазу. Сшивание ПЭ антраценом и бензофеноном в кристаллической фазе «инициирует» сшивание и в аморфной фазе, что говорит в пользу модели, согласно которой различные части макромолекул могут находиться в аморфных и кристаллических областях полимера.

5. Сравнение действия примесей антрацена и бензофенона дает основание предположить, что эффективность сшивания, определяемая по значению гель-фракции, в значительной степени определяется концентрацией молекул в триплетном состоянии.

6. В образцах ПЭ, в которых антрацен внедрен и в кристаллическую и в аморфную фазы, при $\lambda_{\text{в}} = 313 \text{ мкм}$ появляется аномальный спектр излучения с измененной основной частотой прогрессии ($v_{\text{колеб}} =$

= 1650 cm^{-1}), смещенный примерно на 900 cm^{-1} в длинноволновую сторону относительно спектра при $\lambda_{\text{в}} = 365 \text{ мкм}$. Появление такого излучения указывает на сильное взаимодействие антрацена с ПЭ в кристаллической фазе, которое, возможно, приводит к изменению конфигурации молекул антрацена в основном или в возбужденном состоянии.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
4 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Oster, G. K. Oster, H. Moroson, J. Polymer Sci., 34, 671, 1959.
2. А. А. Качан, Г. С. Чернявский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., **Б9**, 43, 1967.
3. K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig, J. Avisitors, Kolloid-Z., 153, 128, 1957.
4. Е. Г. Мойся, Диссертация, 1967.
5. Е. Г. Мойся, Е. В. Моздор, И. А. Арьев, Ю. П. Егоров, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 60.
6. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров, Теоретич. и эксперимент. химия, 3, 131, 772, 1967.
7. J. P. Egorov, E. W. Moisya, J. Polymer Sci., C16, 2031, 1967.
8. D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836, 1953.
9. M. D. Galanin, Труды ФИАН, 12, 3, 1960.
10. E. G. McRae, J. Phys. Chem., 61, 562, 1957.
11. M. Nicol, J. Opt. Soc. Amer., 55, 1176, 1965.
12. В. Л. Зима, А. Н. Файдыш, Изв. АН СССР, серия физич., 29, 1302, 1965.
13. В. Л. Зима, А. Н. Файдыш, Оптика и спектроскопия, 19, 359, 1965.
14. S. P. McGlynn, J. D. Boggus, E. Elder, J. Chem. Phys., 32, 357, 1960.
15. H. F. Offen, J. Chem. Phys., 47, 1289, 1967.
16. A. Charlesby, C. S. Grace, F. B. Pilkington, Proc. Roy. Soc., A268, 205, 1962.
17. G. Oster, Large radiation sources in industry, 1, 321, 1960.
18. Т. М. Вембер, А. С. Черкасов, Оптика и спектроскопия, 10, 544, 1964.
19. S. Bernard, Nature, 195, 4841, 593, 1962.
20. S. Kusuhara, R. Hardwick, J. Chem. Phys., 41, 3943, 1964.

EFFECT OF PHASE STATE OF POLYETHYLENE MATRIX ON ELECTRON SPECTRA OF ADMIXTURE MOLECULE AND SENSITIZATION OF THE POLYMER PHOTOCROSSLINKING

*L. S. Bogdan, A. S. Vinogradova, E. G. Moisya,
A. N. Faidysh*

Summary

Electron absorption and luminescence spectra of anthracene and benzophenone in polyethylene matrix at 77°K have been considered. The spectra and efficiency of sensitizing effect in photochemical crosslinking of polyethylene depend on incorporation of the admixture molecules (in amorphous or in amorphous and crystalline regions). Fluorescence spectra of anthracene molecules depend on the wave length of the exciting light if the molecules are incorporated into amorphous and crystalline phases. Comparing sensitizing effects of anthracene and benzophenone one can infer that the crosslinking efficiency is mainly determined with concentration of the molecules in triplet state.
