

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 3

УДК 541.64:547.673

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ α - И β -ХЛОРАНТРАХИНОНАМИ СШИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Д. А. Андрущенко, Л. С. Богдан, А. А. Кацан,
В. А. Шрубович

Известно, что некоторые производные антрахинона являются одними из немногих соединений, сенсибилизирующих фотохимическое сшивание полиэтилена к ближнему ультрафиолетовому свету [1]. Между тем, природа элементарных стадий, лежащих в основе таких процессов, до сих пор не исследована.

В настоящей работе представлены результаты изучения кинетики и механизма фотохимического сшивания полиэтилена в присутствии α - и β -хлорантрахинонов.

Экспериментальная часть

α -Хлорантрахинон очищали перекристаллизацией из этилового спирта (т. пл. 160°); β -хлорантрахинон кристаллизовали из ледяной уксусной кислоты (т. пл. 210°) [2]. Степень очистки в обоих случаях контролировали по УФ-спектрам поглощения [3].

Использовали нестабилизированную полиэтиленовую пленку (ПЭП) высокого давления толщиной 80—90 мк со среднечисленным молекулярным весом ~20 000.

α - и β -Хлорантрахиноны вводили в пленку из 1%-ных растворов в хлороформе при 20° в течение 10 мин. После высушивания пленок содержание сенсибилизаторов в них составляло ~0,01% *.

Облучение в области $\pi - \pi^*$ -поглощения хлорантрахинонов производили ртутными лампами низкого давления типа БУВ-30П. Для освещения в области $n - \pi^*$ -полос поглощения хлорантрахинонов использовали лампы ПРН-2 и ДРШ-250. Выделение отдельных участков спектра производили при помощи светофильтров.

Изменение интенсивности действующего света осуществляли откалиброванными металлическими сетками. Интенсивность света определяли уранил-оксалатным актинометром.

За процессом сшивания следили по количеству гель-фракции, остающейся после 2 час. кипчения образцов в кипилке.

УФ-спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А, спектры люминесценции регистрировали монохроматором УМ-2 с фотоэлектрической приставкой. Люминесценция возбуждалась светом $\lambda = 365$ мкм от ДРШ-250 через фильтр УФ-6С при 77° К.

Результаты и их обсуждение

УФ-спектр поглощения β -хлорантрахинона в полиэтилене состоит из полос с максимумами при 257, 277 и 325 мкм. У α -хлорантрахинона УФ-полосы имеют максимумы при 255, 275 и 340 мкм.

Кинетические кривые фотосенсибилизированного α - и β -хлорантрахинонами ($\lambda = 253,7$ мкм) процесса сшивания ПЭП приведены на рис. 1, а. Скорость процесса сшивания в данном случае мало зависит от положения заместителя в молекуле сенсибилизатора. Если же облучение ПЭП производить светом $\lambda \geq 365$ мкм, то такая зависимость имеет место (рис. 1, б). После 1 часа облучения ПЭП, содержащих α -хлорантрахинон, гель-

* В условиях опытов хлороформ не влиял на фотосенсибилизированное хлорантрахинонами сшивание полиэтилена.

фракция образцов составляла 73, а в присутствии β -хлорантрахинона она не превышала 43%.

Порядок реакции по интенсивности света, рассчитанный для начальных участков кинетических кривых гелеобразования при 253,7 и 365 мкм, для обоих сенсибилизаторов был близок к двум.

Под действием света происходят фотохимические превращения сенсибилизаторов, о чем свидетельствуют изменения, наблюдаемые в спектрах поглощения (рис. 2) и в спектрах люминесценции (рис. 3). Уже после 15 сек. облучения ПЭП, содержащей β -хлорантрахинон, резко уменьшается интенсивность поглощения в области 257 мкм. При этом появляют-

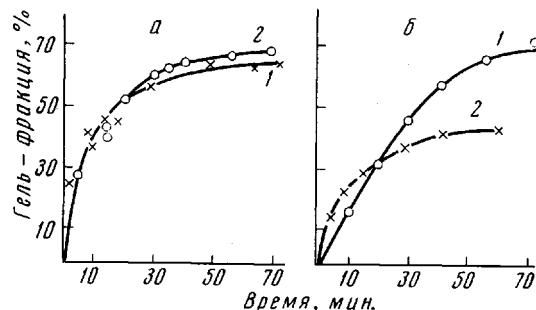


Рис. 1. Зависимость образования гель-фракции в ПЭП от времени облучения светом $\lambda = 253,7$ (а) и 365 мкм (б), $I = 6,1 \cdot 10^{-9}$ (а) и $5,5 \cdot 10^{-8}$ эйнштейн/см 2 (б); фотосенсибилизаторы α - (1) и β -хлорантрахинон (2)

ся новые полосы с максимумами при 262 и 270 мкм (рис. 1). Увеличение времени облучения до 3 мин. вызывает повышение интенсивности и некоторое уширение этих полос. В дальнейшем под действием света исчезает полоса при 270 мкм и уменьшается интенсивность полосы, соответствующей максимуму при 262 мкм. Аналогичная картина имела место и при введении в ПЭП α -хлорантрахинона.

При облучении светом в области $\pi - \pi^*$ и $n - \pi^*$ -полос поглощения на воздухе и в вакууме наблюдали изменения в спектрах люминесценции α - и β -хлорантрахинонов в пленках. Свечение образцов, облученных на воздухе, было менее интенсивно, чем в вакууме, что обусловлено эффектом тушения люминесценции кислородом воздуха [4]. Ниже приведены результаты исследования люминесценции хлорантрахинонов в полизтилене в присутствии воздуха, поскольку спиление полимера производилось в этих же условиях.

Спектр фосфоресценции β -хлорантрахинона в полизтилене при 77° К состоит из четырех полос с максимумами при 465, 495, 540 и 590 мкм (рис. 3, б, кривая 1). Свечение имеет зеленовато-желтую окраску. При облучении ПЭП, содержащих β -хлорантрахинон, УФ-светом $\lambda = 253,7$ мкм в течение первых 15 сек. фосфоресценция исчезает, появляется флуоресценция с максимумами свечения в области 474 и 445 мкм. Ее интенсивность увеличивается при облучении и достигает своего максимума за 3–4 мин. (рис. 3, б, кривая 2). При дальнейшем облучении интенсивность флуоресценции постепенно понижается. При этом зеленовато-желтое свечение образца переходит в голубое.

Такие же изменения в спектрах люминесценции наблюдали и в том случае, когда в ПЭП вводили α -хлорантрахинон. Собственная люминесценция α -хлорантрахинона в полизтилене (рис. 2, а, кривая 1) представляет собой широкую размытую полосу с максимумом свечения в области 550–580 мкм. При облучении светом $\lambda = 253,7$ мкм появляются полосы фотоиндуцированной флуоресценции с максимумами при 460 и 485 мкм, интенсивность которых после облучения свыше 5 мин. падает (кривая 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что фотоиндуцированная флуоресценция сенсибилизаторов в полизтилене не наблюдается при освещении образцов, охлажденных до 77° К.

Представляют также интерес опыты по изучению влияния кислорода и воздействию температуры на продукт фотопреакции, образующийся в течение первых 5 мин. освещения.

Было установлено, что если облученные до 5 мин. образцы оставить на воздухе, то через 3 суток в их спектрах поглощения и люминесценции

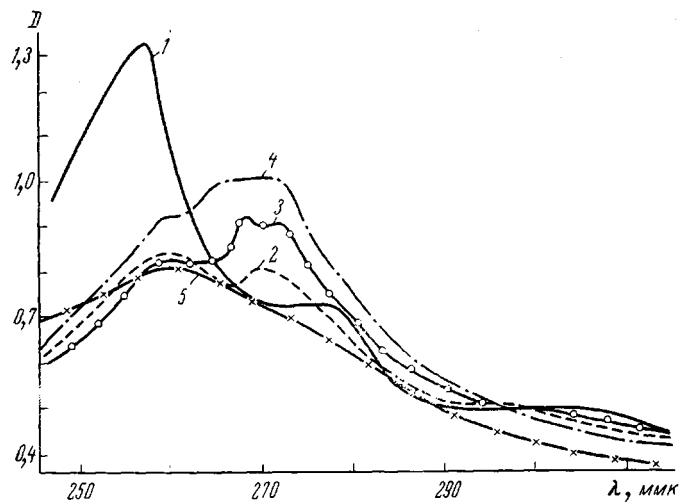


Рис. 2. УФ-спектры поглощения β -хлорантрахинона в ПЭП:

1 — до облучения; 2—5 — после 0,4; 1,5; 3 и 30 мин. облучения при 20° . Здесь и на рис. 3 $\lambda = 253,7$ мкм ($I = 2,3 \cdot 10^{-9}$ эйнштейн/см 2 · сек)

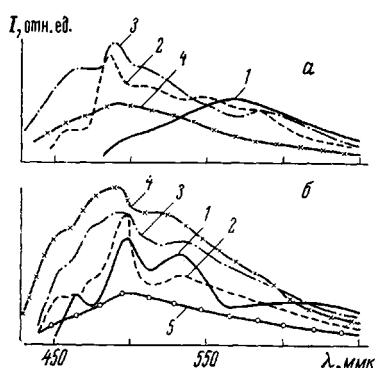


Рис. 3

Рис. 3. Спектры люминесценции а- (а) и β- (б) хлорантрахинонов в ПЭП; спектры записаны при 77°K :

а: 1 — свечение образца до облучения; 2—4 — после 1,5 и 30 мин. облучения при 20° ; б: 1 — до облучения; 2—5 — после 0,4; 1,5; 3 и 30 мин. облучения при 20°

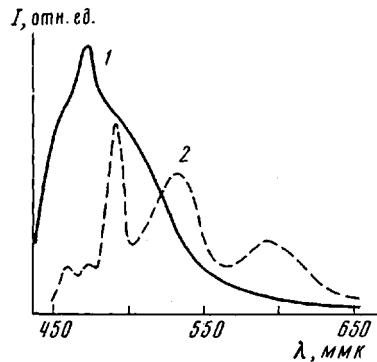


Рис. 4

Рис. 4. Влияние температуры на люминесценцию β -хлорантрахинона:

1 — после 5 мин. облучения $\lambda = 365$ мкм; 2 — после нагревания в течение 30 мин. при 100° в вакууме

почти полностью регенерируются полосы, характерные для исходных сенсибилизаторов, и исчезают полосы продукта фотопреакции. В атмосфере кислорода этот эффект происходит значительно быстрее — в течение 1 часа.

Нагревание облученных до 5 мин. образцов вызывает в их спектрах поглощения и люминесценции такие же изменения, как и выдерживание на воздухе. При 100° регенерация полос поглощения и испускания антракинонов достигалась в течение 30 мин. (рис. 4).

В спектрах поглощения и испускания образцов, облученных свыше 5 мин. (рис. 2, кривая 5, рис. 3, а, б, кривые 4, 5,) при воздействии кислорода также происходят изменения. Однако полосы хлорантрахинонов в данном случае проявляются медленнее. Нагревание таких образцов в вакууме при 100° в течение 2 час. не вызывает изменений в их спектрах.

Эффектом регенерации сенсибилизаторов под действием кислорода можно воспользоваться для получения большей степени спшивки полиэтилена. Было установлено, что если ПЭП, облученные в присутствии α - или β -хлорантрахинонов в течение ~ 35 мин. (близко к запределиванию кинетических кривых 1 или 2 (рис. 1, а)), выдержать на воздухе в течение 3 суток, то дополнительное облучение их вызывает увеличение гель-фракции на 15–18 %.

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что при фотосенсибилизации процесса спшивания полиэтилена происходят химические превращения хлорантрахинонов. Прежде всего об этом свидетельствуют изменения в спектрах поглощения и люминесценции. Тот факт, что продукт фотопревращений легко окисляется кислородом и при этом регенерируются полосы поглощения и испускания хлорантрахинонов, свидетельствует о том, что при действии света происходит фотовосстановление хлорантрахинонов. Образование продукта восстановления сопровождается изменением природы свечения — фосфоресценции на флуоресценцию и появлением новых полос в спектрах поглощения и люминесценции. Эти полосы, согласно литературным данным, характерны для нейтрального радикала семихинона хлорантрахинона [5].

Образование семихинона могло произойти как путем последовательного переноса электрона, а затем протона от макромолекулы полиэтилена, так и путем непосредственного переноса атома водорода при гомолитическом распаде С—Н-связи [6].

Так как перенос электрона обычно проходит довольно легко при температуре 77° К [7], а в наших опытах в этих условиях сенсибилизаторы не восстанавливались, естественно принять, что при фотопревращениях хлорантрахинонов в полиэтиленовой матрице имеет место перенос атома водорода от макромолекулы полиэтилена без разделения на стадии отрыва электрона и протона.

Появление при дальнейшем облучении образцов полосы поглощения с максимумом у 262–265 мк и слабой размытой полосы в спектре люминесценции, характерных для антрагидрохинона, свидетельствует о более глубоком фотовосстановлении хлорантрахинонов [8]. Кислород в этом случае также окисляет продукт восстановления сенсибилизатора до исходного хлорантрахинона, однако скорость такого процесса ниже, чем в случае окисления семихинонов. Образование хлорантрагидрохинонов подтверждается еще тем, что продукт более глубокого восстановления хлорантрахинонов устойчив к нагреванию в отсутствие кислорода.

Несмотря на то, что в течение первых 80–90 сек. облучения образуется большая часть семихлорантрахинонов, появление гель-фракции практически не наблюдается. В связи с этим естественно предположить, что порядок реакции по интенсивности света, равный двум, характеризует процессы, фотоиницирование которых осуществляется семихинонами.

Квадратичная зависимость образования гель-фракции от интенсивности действующего света свидетельствует об участии в реакции двух квантов света [9].

Тот факт, что люминесценция семихинонов в полиэтилене обусловлена их флуоресценцией, свидетельствует о малом времени жизни их возбужденного состояния и невозможности вследствие этого поглощения ими второго кванта света.

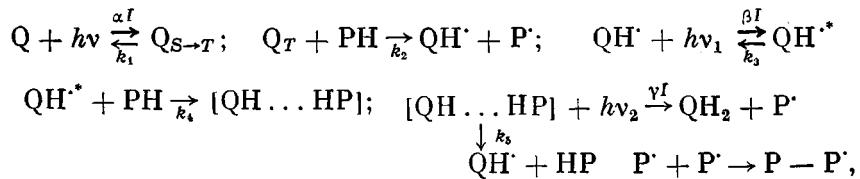
Естественно было предположить поэтому, что рассматриваемый процесс проходит по последовательно-двухквантовому механизму [10], при котором второй квант света поглощается некоторым промежуточным ком-

илемкомом, образованным в результате взаимодействия синглетно-возбужденных семихинонов QH^{\cdot} с макромолекулой полиэтилена, или на этот комплекс передается энергия света, поглощаемого семихинонами*. Тот факт, что в процессе реакции происходит перенос атома водорода от макромолекулы к семихинону с образованием хлорантрагидрохинона, делает такое предположение весьма вероятным, хотя состав, строение и причины образования комплекса недостаточно ясны.

Опыты, показавшие, что добавка нафталина в ПЭП, содержащие сенсибилизатор, уменьшает скорость гелеобразования, а также выход семихинонов, свидетельствуют о том, что фотоприведенным состоянием α - и β -хлорантрахинонов на стадии образования семихинонов является основное триплетное состояние [12].

Установлено, что семихлорантрахиноны в растворах гексана не фотовосстанавливаются до соответствующих хлорантрагидрохинонов. Это свидетельствует о том, что последовательно-двуухватный процесс проходит при комнатной температуре в жесткой полимерной среде, обеспечивающей достаточную стабилизацию комплекса.

Полученные экспериментальные данные согласуются со следующей схемой фотосенсибилизированного α - и β -хлорантрахинонами спшивания полиэтилена:



где Q — молекула сенсибилизатора, QH — семихинон сенсибилизатора, QH_2 — хлорантрагидрохинон, PH — макромолекула полиэтилена, I — интенсивность света, $Q_{s \rightarrow t}$ — возбужденное состояние молекул сенсибилизатора.

Процесс возникновения поперечной связи между молекулами полиэтилена происходит при восстановлении семихинона до хлорантрагидрохинона.

Скорость спшивания определяется скоростью образования макрорадикалов P^{\cdot} в стадии фотораспада промежуточного комплекса. Для стационарных концентраций, когда $(QH \dots HP)_{st}$ и $(QH)_{st}$, скорость образования радикалов w_p равна

$$w_p = \frac{k_4 \beta \gamma I^2 [PH]}{(k_3 + k_4 [PH]) (k_5 + \gamma I)}$$

При малых I константа $k_5 \gg \gamma I$.
Тогда

$$w_p = \frac{k_4 \beta \gamma I^2 [PH]}{(k_3 + k_4 [PH]) k_5},$$

и скорость процесса пропорциональна квадрату интенсивности света.

* Квадратичная зависимость рассматриваемого процесса от интенсивности света имеет место также при суммировании энергии на одном из радикалов при взаимодействии двух возбужденных семихинонов [11], однако при взаимодействии семихинонов следовало бы ожидать образования хлорантрагидрохинонов по реакции дисмутации [6].

Выводы

1. Показано, что при фотосенсибилизированном α - и β -хлорантрахинонами спшивании полиэтилена происходит восстановление сенсибилизаторов.

2. Образование семихинонов осуществляется при гомолитическом распаде C—H-связи в полиэтилене.

3. Восстановление семихиноновых форм до хлорантрагидрохинонов проходит по двухквантовому механизму.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
22 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Oster, J. Polymer Sci., B2, 1181, 1964.
2. H. Schilling, Ber. 46, 1068, 1913; P. Groggins, H. Neuton, Industr. and Engng Chem., 21, 369, 1929.
3. R. H. Peters, H. H. Summer, J. Chem. Soc., 1953, 2101.
4. G. Oster, N. Geacintov, A. V. Khan, Nature, 196, 1089, 1962.
5. В. Е. Холмогоров, Ж. теорет. и экспер. химии, 5, 827, 1969; N. K. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc., A244, 276, 1958.
6. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, изд-во «Наука», 1967, стр. 345, 349, 406.
7. G. Lewis, D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2801, 1942; G. Lewis, T. Bigeleisen, J. Amer. Chem. Soc., 65, 520, 1144, 2419, 2442, 1953.
8. G. S. Egerton, I. M. Headle, A. G. Roach, Nature, 202, 345, 1964; G. S. Egerton, N. E. N. Assaad, N. D. Uffindell, Chemistry, 27, 1172, 1967; D. M. Hercules, I. Surech, Spectrochim. acta and Industry, 19, 788, 1963.
9. G. Lewis, M. Kasha, J. Chem. Soc., 66, 2100, 1944; В. Г. Виноградова, Б. Н. Шелимов, И. В. Фок, Химия высоких энергий, 2, 136, 1968.
10. Д. Н. Шигорин, А. К. Пискунов, Г. А. Озерова и др., Ж. физ. химии, 38, 2278, 1964; 40, 295, 192, 1966.
11. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, Молекулярная фотоника, изд-во «Наука», 1970, стр. 86.
12. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, Докл. АН СССР, 85, 547, 1952; Успехи физ. н., 58, 3, 1956; В. Л. Ермолаев, Изв. АН УССР, серия физич., 29, 1266, 1965.

POLYETHYLENE CROSS-LINKING PHOTOSENSITIZED BY α - AND β -CHLOROANTHRAQUINONES

D. A. Andrushchenko, L. S. Bogdan, A. A. Kachan, V. A. Shrubovich

Summary

Polyethylene cross-linking photosensitized by α - and β -chloroanthraquinones is accompanied by reduction of sensitizing agents. Semiquinones are formed during homolytic rupture of the C—H bond of the macromolecule. The reduction of semiquinones to chloroanthrahydroquinones follows the two-quantum mechanism.