

УДК 541.(14+64):546.22

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

*А. А. Дегтярева, А. А. Качан, Л. Н. Шаровольская,
В. А. Шрубович*

Изучена фотохимическая реакция сернистого ангидрида с ПЭ при облучении светом $\lambda=313 \text{ нм}$. Кинетические данные свидетельствуют о сорбционном механизме процесса. Показано, что в первичном фотохимическом акте образуются эксиплексы сернистого ангидрида с макромолекулами ПЭ. Конечным продуктом реакции являются сульфоны.

Фотохимическое взаимодействие сернистого ангидрида с ПЭ представляет интерес с точки зрения модификации его свойств [1], однако процесс этот исследован явно недостаточно. Цель настоящей работы — изучение фотохимической реакции SO_2 с ПЭ и выявление особенностей ее протекания в полимерной матрице.

Пленки из нестабилизированного ПЭ высокого давления (ГОСТ 16337-70) толщиной 90 и 45 $\mu\text{м}$ промывали спиртом и сушили на воздухе.

Сернистый газ (99,8%) сушили конц. H_2SO_4 . Образцы помещали в терmostатируемый сосуд из кварцевого стекла, вакуумировали до 10^{-1} torr , затем в систему вводили сернистый газ.

Источниками света служили в основном лампы ЭУВ-15 (максимум излучения в области 313 нм), а в отдельных опытах — БУВ-30П (максимум излучения при 254 нм) и ПРК-2 ($\lambda>220 \text{ нм}$). Для изменения интенсивности применяли металлическую сетку с пропусканием 33%. Интенсивность действующего света измеряли уранилоксалатным актинометром. Источник света находился на расстоянии 20 мм от образца. Толщина слоя SO_2 между образцом и стенкой реакционного сосуда, через которую производили облучение, составляла 1,6 мм . Выход реакции характеризовали по изменению веса образцов в ходе реакции. Содержание гель-фракции в модифицированном ПЭ определяли по методике [2]. УФ-спектры поглощения снимали на спектрофотометре Specord, ИК-спектры — на UR-10.

Спектры люминесценции были получены при 77° К на установке по фотoluminesценции (монохроматор УМ-2, фотоумножитель ФЭУ-38). Люминесценцию возбуждали лампой ДРШ-250, выделение линии $\lambda=365 \text{ нм}$ проводили светофильтром УФС-6.

УФ-спектр поглощения сернистого ангидрида имеет три полосы [3]: первая — в области 180—240 нм , вторая — 240—320 нм и третья с максимумом при 374 нм , которая вследствие малой интенсивности не проявлялась при исследуемых концентрациях (рис. 1). Свет, соответствующий этим полосам поглощения, вызывает процесс хемосорбции SO_2 полиэтиленом.

Фотосорбция двуокиси серы ПЭ (рис. 2) характеризуется отрицательным температурным коэффициентом, что свидетельствует о сорбционном механизме реакции.

В серии опытов, продолжавшихся длительное время (до 48 час.), не удалось обнаружить сорбцию SO_2 полиэтиленом весовым методом (применили кварцевые весы Мак-Бена чувствительностью 0,00046 $\text{г}/\text{мм}$). Наличие сорбированного газа, однако, регистрировали по появлению у пленок характерной люминесценции. Эти данные свидетельствовали о том, что сорбция SO_2 полиэтиленом в условиях опытов незначительна и локализуется, очевидно, в поверхностном слое пленок. Естественно было ожидать, что именно здесь и происходит фотохимическая реакция. Такое

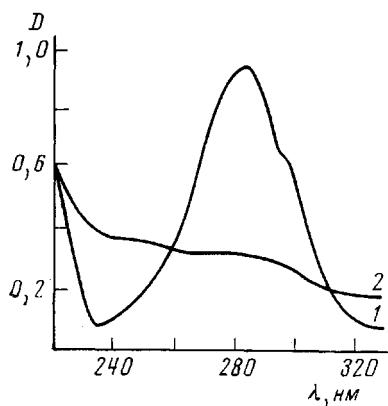


Рис. 1

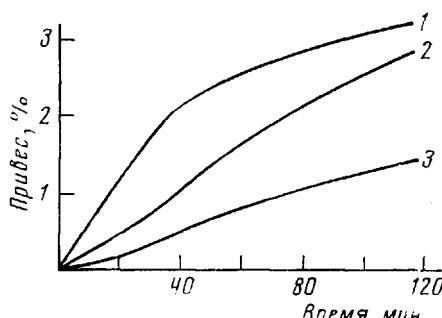


Рис. 2

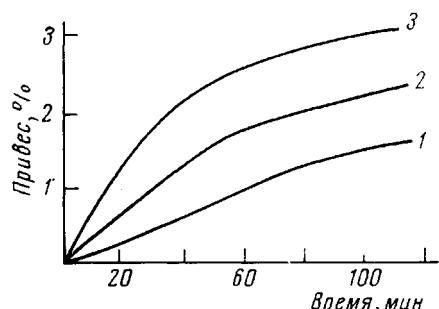


Рис. 3

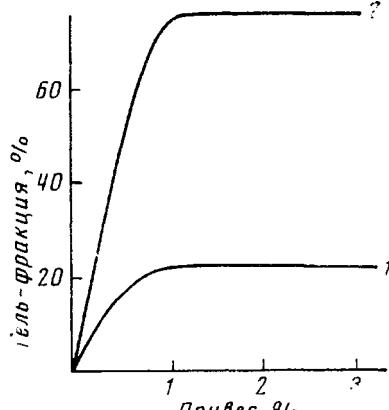


Рис. 4

Рис. 1. УФ-спектры поглощения газообразного SO_2 (толщина слоя 0,2 см) (1) и модифицированного ПЭ (привес SO_2 1,4%) (2)

Рис. 2. Влияние температуры на фотохимическую реакцию SO_2 с ПЭ при 20 (1), 40 (2) и 60° (3) ($P_{\text{SO}_2}=700 \text{ tor}$)

Рис. 3. Зависимость выхода реакции от концентрации SO_2 в системе при $p=100$ (1); 350 (2) и 700 tor (3) при 20°

Рис. 4. Зависимость содержания гель-фракции в модифицированном ПЭ от количества SO_2 , присоединившегося при облучении лампами ЭУВ-15 (1) и ПРК-2 (2)

предположение подтвердилось в опытах по фотосорбции сернистого газа полиэтиленовыми пленками разной толщины, в которых скорость реакции была пропорциональна поверхности пленок.

На рис. 3 показано влияние давления SO_2 на кинетику его фотохимического взаимодействия с ПЭ. Видно, что с увеличением давления SO_2 процесс ускоряется, причем в начальной стадии скорость реакции пропорциональна давлению газа в системе. Максимальный привес на образцах после 2 час. облучения составлял 1,5, 2 и 3% для давлений 100, 350 и 700 тор соответственно.

Фотохимическая реакция двуокиси серы с ПЭ приводит к снижению растворимости полимера. На рис. 4 показана зависимость содержания гель-фракции модифицированных образцов от величины привеса при облучении светом с $\lambda=313 \text{ нм}$ и полным светом лампы ПРК-2. Тот факт, что образцы с одинаковым привесом в этих опытах имеют различную гель-фракцию, указывает на протекание в полимере процесса сшивания.

В связи с затрудненностью переноса энергии от молекулы двуокиси серы в возбужденном состоянии к ПЭ по обменно-резонансному или ин-

дуктивно-резонансному механизму [4], можно полагать, что промежуточной стадией процесса спшивания должно быть взаимодействие SO_2 с полимером. Образование поперечных связей в ПЭ может происходить либо по схеме



либо в результате деструкции С—Н-связей в полимере за счет энергии света, поглощаемой продуктом фотоприсоединения SO_2 к макромолекуле. Так как в конденсированном состоянии клеточный эффект выражен весьма сильно, предпочтение следует отдать второму предположению.

Подтверждением возможности сенсибилизирования процесса спшивания продуктом присоединения SO_2 к ПЭ является значительное поглощение света в области 254 и 313 нм модифицированными пленками (рис. 1) и их спшивание в отсутствие газообразного SO_2 при действии света указанных длин волн.

В работе [5] высказано предположение, что в парафинах в результате фотохимического взаимодействия с SO_2 образуются сульфоны, изомеризующиеся в соответствующие сульфиновые кислоты



Полученные нами модифицированные полиэтиленовые пленки не оттитровывались щелочами, не образовывали солей, оставались негигроскопичными и не присоединяли кислорода на воздухе, т. е. они не обладали свойствами, характерными для сульфинокислой группировки.

В ИК-спектрах модифицированных пленок наблюдались интенсивные полосы, соответствующие группам $-\text{SO}-$ (1040 см^{-1}) и $-\text{SO}_2$ (1160 и 1350 см^{-1}) [6]. В указанных спектрах нет полос, характерных для колебаний гидроксильных групп, что также подтверждает отсутствие сульфинокислых групп.

Результаты изучения химических свойств и ИК-спектров поглощения модифицированного ПЭ свидетельствуют о том, что фотореакция двуокиси серы с полимером останавливается на стадии образования сульфона. Отсутствие изомеризации продукта присоединения SO_2 к ПЭ, по-видимому, обусловлено специфическим влиянием твердой полимерной матрицы, препятствующей сдвигу равновесия (2) вправо.

Следует отметить, что рассматриваемая выше схема реакции фотохимического взаимодействия SO_2 с ПЭ осложняется протеканием ряда побочных процессов, сопровождающихся появлением в ИК-спектрах модифицированного ПЭ полосы групп $-\text{SO}-$.

Изучение зависимости скорости фотохимического взаимодействия SO_2 с ПЭ от интенсивности действующего света показало, что порядок данной реакции по интенсивности близок к единице, интенсивность света в этих опытах изменяли от $1,3 \cdot 10^{-8}$ до $0,4 \cdot 10^{-8}$ эйнштейн/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$. Так как этот результат получен при сравнительно малых интенсивностях света, можно считать, что инициирование реакции осуществляется по одноквантовому механизму. Согласно [7], фотохимически активным состоянием при взаимодействии SO_2 с предельными углеводородами является основное триплетное состояние молекулы ${}^3\text{SO}_2$.

Для выяснения механизма первичного фотохимического акта взаимодействия SO_2 с ПЭ представляет интерес рассмотрение электронных спектров сернистого ангидрида в растворе μ -парафина и в ПЭ.

Спектр поглощения SO_2 в полиэтиленовой пленке не был получен из-за малой величины его сорбции. В гексане спектр SO_2 практически не отличается от такового для газообразного SO_2 (рис. 1). Облучение растворов SO_2 в гексане при 77°K не влияет на интенсивность и положение спектра

поглощения. Действие света при комнатной температуре вызывает расширение полосы поглощения с максимумом при 280 нм и появление заметного поглощения в области 240–250 нм.

Спектр люминесценции SO_2 при 77° К (рис. 5, спектр 1) расположен в области 400–480 нм и имеет явно выраженную колебательную структуру. Совершенно иной характер имеет спектр люминесценции в гексане при 77° К, который представляет собой широкую полосу с максимумом

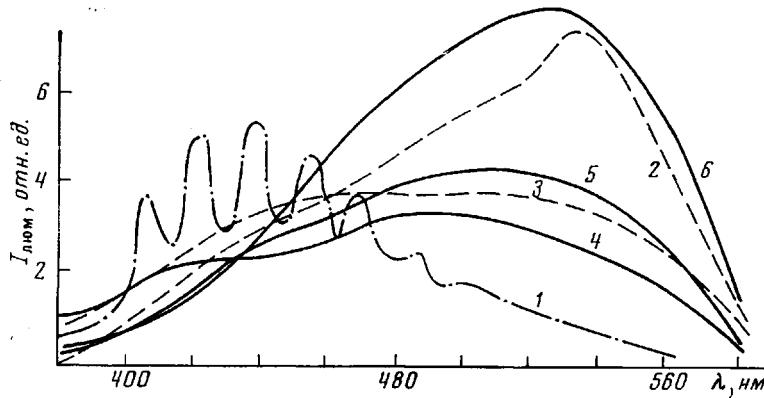


Рис. 5. Спектры люминесценции, полученные при 77° К:

1 — SO_2 ; 2 — SO_2 + гексан; 3 — SO_2 + гексан после облучения ($\lambda = 313$ нм) при 25°; 4 — SO_2 + ПЭ; 5, 6 — SO_2 + ПЭ после облучения ($\lambda = 313$ нм) при 25° с при- соединением 1,9 (5) и 5,5% SO_2 (6)

в области 450–580 нм (рис. 5, спектр 2), интенсивность которой растет при увеличении концентрации SO_2 в растворе. Облучение раствора при комнатной температуре вызывает уменьшение интенсивности испускания SO_2 в области максимума (рис. 5, спектр 3).

Аналогичные изменения спектра люминесценции наблюдаются и в случае SO_2 , сорбированного ПЭ (рис. 5, спектры 4–6).

Отсутствие в спектрах поглощения изменений и появление в спектре люминесценции широкой размытой полосы, расположенной в длинноволновой области спектра, свидетельствуют о том, что под действием квантов света при 77° К образуются эксиплексы. В этой связи представляло интерес проследить переход мономерной формы в эксимерную при повышении концентрации SO_2 в предельных углеводородах. Небольшая растворимость сернистого газа в жидких и твердых углеводородах и отсутствие люминесценции в газовой фазе затруднило проведение этих опытов. Нами были сопоставлены спектры люминесценции раствора сернистого газа в гексане и гексана в SO_2 при 77° К. В обоих случаях в спектрах наблюдали широкую полосу с максимумом в области 450–580 нм. Однако на спектральной кривой люминесценции раствора гексана в SO_2 , кроме эксимерной полосы, четко проявляется излучение мономерного сернистого газа в области 390–450 нм. Эти данные, полученные на модельной системе, согласуются с предположением о том, что широкая полоса люминесценции в области 450–580 нм, наблюдавшаяся в ПЭ, обусловлена образованием эксиплекса.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
5 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. Larsen, Пат. США, 3464952, 1969.
2. А. А. Качан, Г. В. Черняевский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., 49, 1076, 1967.
3. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968, стр. 168.
4. В. А. Ермолаев, Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», 1966, стр. 147.
5. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 46, 374, 1950.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 349.
7. C. S. Badcock, H. W. Sidebottom, J. J. Calvert, J. W. Reinhardt, E. K. Damon, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3115, 1971.