

**ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ГЕКСАХЛОРАЦЕТОНОМ
СПИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Клименко Л. П., Негиевич Л. А., Качан А. А.

В работах нашей лаборатории ранее было показано, что фотохимическое спивание ПЭ можно сместить в длинноволновую область спектра путем сенсибилизации процесса по двухквантовому механизму [1]. В этих условиях при комнатной температуре суммирование двух квантов света в первичном фотохимическом акте оказывалось возможным благодаря стабилизации триплетных состояний сенсибилизатора в жесткой полимерной матрице. Однако в настоящее время таких сенсибилизаторов известно сравнительно небольшое количество. С целью расширения их круга и было предпринято данное исследование.

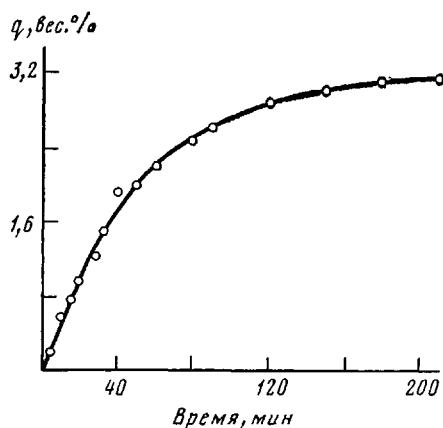


Рис. 1

Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции паров гексахлорацетона пленкой ПЭ при 25°

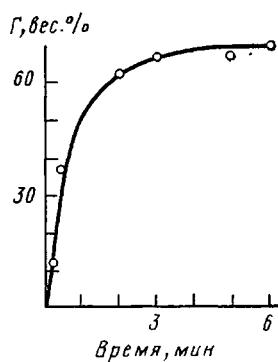


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода гель-фракции Γ от времени облучения пленки ПЭ лампой ПРК-2 ($I=1,2 \cdot 10^6$ Дж/м²·с)

В опытах использовали свежепергнаний гексахлорацетон и пленки из ПЭ высокой плотности (марка 15802-020, толщина пленок 100 ± 5 мкм). Гексахлорацетон вводили в пленку из жидкой и царовой фазы при комнатной температуре. Количество сорбированного фотосенсибилизатора определяли весовым методом. Кинетику сорбции его из паровой фазы снимали на весах Мак-Бена, регистрируя изменение веса образцов катетометром КМ-6.

Источниками света при фотохимическом спивании служили ртутные лампы ПРК-2 и БУВ-30П. Их работу контролировали уранилоксалатным актинометром. Учитывали фотохимически активное излучение и распределение света использованных ртутно-кварцевых ламп. Инфракрасное излучение источников света поглощалось слоем дистиллированной воды 5 см. При исследовании зависимости скорости реакции от интенсивности света пользовались металлическими сетками, уменьшавшими интенсивность излучения соответственно в 2 и 4 раза. За процессом спивания следили по количеству гель-фракции, остающейся после 6 ч кипячения образцов в ксиоле в аппарате Сокслетта. ИК-спектры пленок записывали на спектрометре UR-20, УФ-спектры – на СФ-26.

Как показали экспериментальные результаты, сорбция паров гексахлорацетона пленкой ПЭ – процесс медленный (рис. 1): при 25° сорбиционное равновесие устанавливалось через ~3 ч, привес составил 3,1 вес. %. Сорбированный гексахлорацетон полностью удаляли при откачивании в вакууме, что свидетельствовало о физическом характере сорбции.

При введении гексахлорацетона в ПЭ из жидкой фазы привес в 3 вес. % достигался уже за 15 с. Увеличение времени сорбции приводило к росту привеса. Так, через 20 мин его значение составляло 13 вес. %.

Облучение пленок ПЭ с сорбированным гексахлорацетоном нефильтрованным светом ламп ПРК-2 вызывало спшивание ПЭ, доказательством чего явился определенный выход гель-фракции, величина которой зависела от интенсивности света и времени облучения. Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что при $I=1,2 \cdot 10^6$ Дж/ $m^2 \cdot s$ уже через 3 мин облучения выход гель-фракции достигал 65—70 %.

Кинетический порядок фотохимического спшивания по интенсивности действующего света, рассчитанный для начальных участков кривых гелеобразования, когда скорость его пропорциональна количеству возникших в полимере поперечных связей, близок к двум. Зависимость выхода гель-фракции от интенсивности нефильтрованного света лампы ПРК-2 (время облучения 30 с) приведена ниже.

$I \cdot 10^6$, Дж/ $m^2 \cdot s$	1,2	0,6	0,3
Выход гель-фракции, %	31	9	2,8

Такая зависимость характерна для двухквантовых реакций [2]. В исследованном процессе промежуточным продуктом, поглощающим второй квант света, может быть гексахлорацетон в триплетном состоянии. Но в УФ-спектрах его в ПЭ и в октане после облучения наблюдали существенные изменения, свидетельствующие о фотопревращениях сенсибилизатора, что находится в соответствии с литературными данными по фотолизу гексахлорацетона в растворах [3, 4]. Не исключена возможность того, что квадратичная зависимость скорости процесса спшивания от интенсивности возбуждающего света обусловлена двухквантовым механизмом [5, 6], реализованным вследствие поглощения второго кванта лабильным промежуточным фотопродуктом, который может представлять собою образованный посредством водородной связи комплекс между сенсибилизатором в триплетном состоянии и ПЭ. Для получения дополнительных данных, свидетельствующих о механизме изученной нами реакции, были проведены опыты с двумя источниками света. Один из них — лампа БУВ-30П. Она дает свет с максимумом излучения 253,7 нм, поглощаемый гексахлорацетоном в синглетном состоянии. Вторым источником послужила лампа ПРК-2 со светофильтром, пропускающим свет с $\lambda > 360$ нм, который соответствует триплет-триплетному поглощению карбонилсодержащих соединений [7]. Свет с длиной волны > 360 нм не инициировал процесс спшивания. Были подобраны условия, при которых интенсивность излучения лампы БУВ-30П составляла $1,24 \cdot 10^6$ Дж/ $m^2 \cdot s$. Такой слабый свет тоже не инициировал процесс (проверяли выход гель-фракции при облучении до 7 мин). Не вызывало реакцию и последовательное включение двух источников света (время работы каждой из ламп 7 мин). Одновременное воздействие излучения обоих источников в течение 4 мин приводило к спшиванию ПЭ, что подтверждает двухквантовость процесса с участием верхнетриплетного состояния гексахлорацетона.

Данные ИК-спектроскопии показали, что гексахлорацетон инициирует в некоторой степени и хлорирование ПЭ. Об этом свидетельствует характеризующая связи С—Cl полоса 970 см⁻¹, появляющаяся в ИК-спектрах ПЭ после его облучения в присутствии гексахлорацетона. Полоса колебаний С=О в ИК-спектрах не обнаружена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев: Наукова думка, 1973, с. 117, 121, 132.
2. Бағдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976, с. 66.
3. Haszeldine R. N., Nyman F. J. Chem. Soc., 1961, № 7, p. 3015.

4. *Hautecloque S.* J. chim. phys. et phys.-chim. bioL, 1967, V. 64, № 10, p. 1526.
5. Шигорин Д. Н., Пискунов А. К., Озерова Г. А., Щеглова Н. А., Верейн Н. В. Докл. АН ССР, 1964, т. 158, № 2, с. 432.
6. Шигорин Д. Н., Пискунов А. К., Озерова Г. А., Щеглова Н. А., Верейн Н. В. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, № 9, с. 2279.
7. *Мак-Глинн С., Адауми Т., Киносита К.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972, с. 97.

Институт физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
10.VII.1981

УДК 541.64:547.313

РОЛЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

*Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Янборисов В. М.,
Пономарев О. А.*

В работах [1, 2] был рассчитан равновесный процесс физической адсорбции $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ на кристалле трихлорида титана; этот процесс рассматривали как начальную стадию формирования активных центров. Последующие стадии образования активных центров являются неравновесными, поэтому заселенность центров физической адсорбции может коррелировать с выходом стереополимера, что обсуждалось в работе [1] на примере системы $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl} - \text{TiCl}_3$.

Таблица 1
Экспериментальный и расчетный выход изотактического ПП

Металлоорганические соединения	Расчетные заселенности стереоспецифических активных центров, %		Экспериментальный выход изотактического ПП, % [3]	
	$\alpha\text{-TiCl}_3$	$\beta\text{-TiCl}_3$	$\alpha\text{-TiCl}_3$	$\beta\text{-TiCl}_3$
BeR_2	94	50	94–96	62 [4]
AlCl_2R_2	80	30	80–90	40–50
MgR_2	75	20	78–85	—
NaR	0	0	0	0

Цель настоящей работы — изучение ряда известных гетерогенных катализитических систем Циглера — Натта, включающих органические соединения металлов групп I—III. В частности, в качестве второго компонента катализатора на основе TiCl_3 рассматривали металлоорганические соединения BeR_2 , MgR_2 и NaR ($\text{R}=\text{CH}_3$), при использовании которых в эксперименте различен выход изотактического ПП [3], причем стереоспецифичность понижается в ряду $\text{Be} > \text{Al} > \text{Mg} \gg \text{Na}$ (табл. 1).

Оптимальная геометрия металлоорганического соединения и зарядовые распределения на атомах определяли методом ППДП/2 (табл. 2). Для определения зарядов на атомах кристалла трихлорида титана был проведен расчет октаэдрического кластера TiCl_6^{3-} методом ППДП/2 в *spd*-базисе [5] с учетом поля Маделунга [6].

Для катализитической системы $\text{BeR}_2 - \text{TiCl}_3$ были проведены три варианта расчетов с различными параметрами потенциала 6 : 12. Использование параметров, вычисленных по энергиям сублимации и сжимаемости кристаллов [7, 8], а также с помощью квантовой химии [9], показало, что геометрия найденных центров физической адсорбции в этих случаях яв-