

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СШИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО КСАНТОНОМ

Замотаев П. В., Лицов Н. И., Качан А. А.

Фотохимическая прививка и сшивание являются в настоящее время одним из основных методов модификации полиолефинов. В качестве органических фотосенсибилизаторов этих процессов применяются ароматические кетоны и хиноны (бензофенон, кетон Михлера, антрахинон, его производные и др.) [1, 2]. Однако лишь для бензофенона и 1- и 2-хлорантрахинонов достаточно изучены механизмы этих процессов [1, 3]. При этом показана возможность инициирования процесса по двухквантовому механизму. Превосходящее над упомянутыми выше сенсибилизаторами время жизни триплетного состояния гетероциклического кетона — ксантона дает основание предполагать более высокую его эффективность в двухквантовых процессах, в частности в процессе фотохимического сшивания ПЭ [4]. Этот процесс рассмотрен в настоящей работе, при этом выяснены зависимости скорости сшивания от интенсивности света, наличия кислорода, концентрации сенсибилизатора, сделаны также выводы о механизме реакции.

Сенсибилизатор в полимер вводили при тщательном перемешивании порошка ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки 16802–070 с 0,05–0,3% ксантона (х.ч.). Пленку толщиной 200 мкм получали трехкратным прессованием при температуре 150° и давлении 10 МПа. Пленки облучали светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2, полосу 365 нм выделяли стеклянными светофильтрами. При помощи калиброванных сеток интенсивность света варьировали от $6 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ Эйнштейн/см²·с.

Интенсивность монохроматического и суммарного излучения определяли с помощью уранилоксалатного актинометра.

При определении интенсивности суммарного света в расчетах использовали следующие величины квантовых выходов расхода оксалат-иона: 0,49 (365 нм) и 0,57 для всех других длин волн излучения лампы в области фотохимически активного света (200–435 нм) [5].

Гель-фракцию определяли по выходу сухого геля после исчерпывающей экспрессии в ксилоле. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-26, спектры люминесценции — на спектрографе ИСП-51 с регистрирующей фотоэлектрической приставкой. Опыты в вакууме проводили при давлении 0,1 Па.

Показано, что ксантон при облучении суммарным светом лампы ПРК-2 эффективно проводит сшивание ПЭНП. Выход гелеобразования в кинетической области в 1,3–1,5 раза превосходит полученный в аналогичных условиях в присутствии бензофенона, хлорантрахинонов и антранона. С увеличением концентрации ксантона с 0,05 до 0,3% очень незначительно увеличивается скорость реакции.

На кривых зависимости выхода гель-фракции от времени имеется индукционный период, величина которого растет с уменьшением концентрации сенсибилизатора и интенсивности света.

Зависимость скорости фотосенсибилизированного сшивания ПЭНП в вакууме представлена на рис. 1 (кривые 1–3). Порядок реакции сшивания по интенсивности света, определенный из прямых, соответствующих максимальным скоростям выхода гелеобразования (для кривых 1 и 2, проведенных в точках перегиба), близок к двум (кривые 1, 7). Это подтверждает предположение о двухквантовом процессе образования радикалов, участвующих в образовании поперечных связей.

При облучении в присутствии кислорода воздуха происходят реакции, которые могут влиять на формирование спирального полимера: тушение триплетных молекул сенсибилизатора кислородом, фотохимическая деструкция молекул и образование реакционноспособных центров. Такими цент-

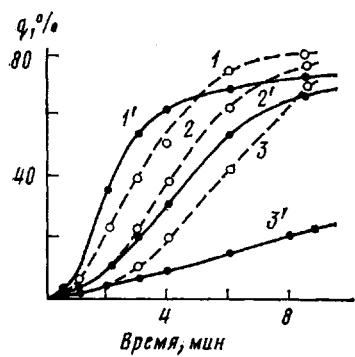


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракции образцов q от времени облучения t нефильтрованным светом на воздухе (1–3) и в вакууме (1'–3') при интенсивностях света $4 \cdot 10^{-8}$ (1, 1'); $2 \cdot 10^{-8}$ (2, 2'); $1,3 \cdot 10^{-8}$ (3, 3') Эйнштейн/см²·с. Концентрация ксантона 0,1 вес. %

Рис. 2. Изменение спектров поглощения образцов при их облучении на воздухе светом с $\lambda = 365$ нм ($5 \cdot 10^{-9}$ Эйнштейн/см²·с) в течение 0 (1), 3 (2), 6 (3), 12 (4), 24 мин (5); 6 – полоса синтезированного ксантигидрола

Рис. 3. Изменение спектров люминесценции образцов облученных в течение 0 (1), 3 (2), 6 (3), 12 (4) мин $\lambda_{обл} = 365$ нм; $I = 5 \cdot 10^{-9}$ Эйнштейн/см²·с; 1', 4' – спектры пленок 1, 4 после хранения соответственно 1 и 30 сут

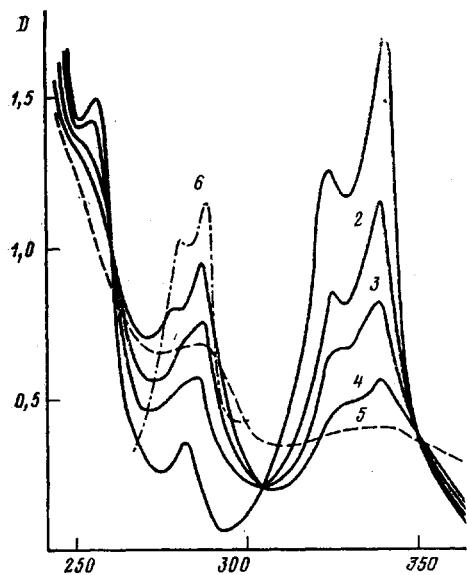


Рис. 2

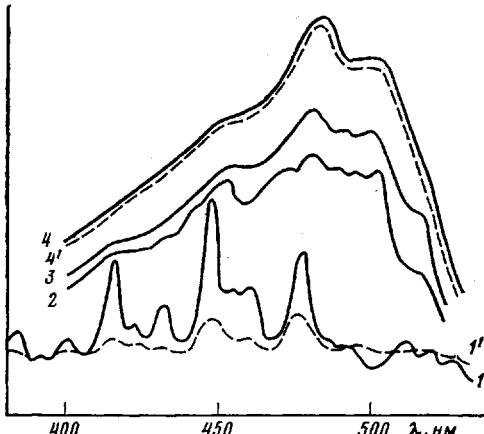


Рис. 3

рами могут быть группы $-C=O$, $-COOH$ и $-C-OH$. В этих условиях допустимо говорить только о некоторой эффективной скорости сшивания. В ходе эксперимента удалось установить, что при $I < 10^{-8}$ Эйнштейн/см²·с эффективная скорость процесса после окончания индукционного периода пропорциональна интенсивности света, а при $I > 10^{-8}$ Эйнштейн/см²·с она практически не зависит от I . Интенсивность здесь сказывается только на величине индукционного периода (рис. 1, кривые 1–3). Влияние кислорода воздуха на процесс сшивания отражается также в увеличении на 10% предельной гель-фракции (для облучения на воздухе 75–80% и в вакууме 65–70%).

На рис. 2 представлено изменение спектра поглощения ксантона в ПЭ-матрице при различных временах облучения. Исходный спектр характеризуется четырьмя полосами 257, 282, 323, 336 нм, которые совпадают по положению, но несколько отличаются по форме от полос поглощения ксантона в гексане [6]. При облучении образца светом 365 нм вначале наблюдали фотохимическое превращение ксантона в первой устойчивый продукт, характеризующийся полосами поглощения с максимумами 278

и 287 нм. Это подтверждается наличием изобестической точки 310 нм. Длительное нагревание на воздухе вплоть до т. пл. ПЭНП не вызывает регенерации сенсибилизатора. Последующее облучение ведет к исчезновению этих полос, что свидетельствует о превращении фотопродукта. На этой стадии происходит дальнейший рост гель-фракции, достигающий 75 %. Спектральными данными было установлено, что в течение индукционного периода гелеобразования наблюдается фотопревращение значительной части ксантона (70–80 %). Следовательно, интенсивное сшивание происходит при воздействии света главным образом на фотопродукты. При облучении суммарным светом превращение фотопродукта идет наряду с его образованием, поэтому спектрально рост полос 278, 287 нм и наличие изобестической точки фиксируются менее четко. Следует отметить, что под действием УФ-света как на воздухе, так и в вакууме первое время (в зависимости от интенсивности света) происходит зеленоватое окрашивание образцов, исчезающее в течение 1 мин после прекращения облучения. Спектр поглощения этого продукта характеризуется слабыми полосами с максимумами 410 и 440 нм.

Спектр люминесценции исходного ксантона в ПЭ содержит ряд полос: 365, 416, 447, 478 и 510 нм (рис. 3, кривая 1), которые связаны с прогрессией колебаний группы $-C=O$ ксантона [7, 8]. После облучения образцов их спектр меняется (кривые 2–4): исчезает люминесценция, соответствующая переходам группы $-C=O$, увеличивается интенсивность, спектр становится бесструктурным. Это дает основание говорить о процессе превращения группы $-C=O$, по-видимому, в результате ее восстановления, что характерно для ряда ароматических кетонов и хинонов. С целью идентификации фотопродукта были синтезированы устойчивые восстановленные соединения: ксантил [9] и диксантилен [10].

Спектральные характеристики диксантилена, введенного в ПЭНП, коренным образом отличаются от приведенных на рис. 2 и 3.

Спектр поглощения ксантилдра в матрице ПЭ имеет интенсивную дублетную полосу в области поглощения первичного фотопродукта (рис. 2, кривая 6). Незначительное смещение полос поглощения и люминесценции последнего по сравнению со спектрами синтезированного ксантилдра обусловлено, очевидно, образованием алкилзамещенного (в результате взаимодействия с макрорадикалами) ксантилдра.

Характерной чертой процесса фотопревращения ксантона в ПЭНП является практически полное отсутствие диффузии его продуктов к поверхностным слоям в отличие от исходных образцов, что следует из неизменности спектров поглощения и люминесценции облученных образцов (рис. 3, кривые 1, 4). Это, а также частичное сохранение (по спектральным данным) фотопродуктов в геле и в отмытом переосажденном золе свидетельствует о присоединении их к полимерным цепям.

Таким образом, приведенные выше данные, а также сходство спектров люминесценции свидетельствуют о том, что первичным продуктом фотовосстановления ксантона является алкилзамещенный ксантилдр.

Образующиеся в процессе фотохимической реакции макрорадикалы и главным образом фотопродукты обусловливают сшивание ПЭНП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рэнби Б., Рабек Н. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, 675 с.
2. Шляпинго В. Я. Photoхимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, 344 с.
3. Качан А. А., Шрубович В. А. Photoхимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев: Наукова думка, 1973. 159 с.
4. Taylor L. J., Toledo Ohio. Pat. 4094756 (USA).—Printed in Official Gazette, 1978, v. 971, № 2.
5. Калверт Дж., Питтс Дж. Photoхимия. М.: Мир, 1968, с. 628.

6. Нурмухамедов Р. Н., Милешина Л. А., Шигорин Д. Н. Оптика и спектроскопия, 1967, т. 22, № 5, с. 740.
7. Powdall H. J., Mantulin W. W. Molec. Phys., 1976, v. 31, № 5, p. 1393.
8. Tecada T., Koyanagi M., Kanda Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, № 2, p. 356.
9. Meyer S. Chem. Ber., 1873, v. 26, p. 1276.
10. Gurgenjanizm K. Chem. Ber., 1895, v. 28, p. 2310.

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
20.IV.1981

УДК 541.64:547.39:532.77

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ РЯДА N,N-ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Мартыненко А. И., Крапивин А. М., Зезин А. Б.,
Топчев Д. А. Кабанов В. А.*

При исследовании реакций радикальной полимеризации таких виниловых аминоэфиров, как N,N-диметиламиноэтилметакрилат (I), N,N-диэтиламиноэтилметакрилат (II), а также некоторых их производных — мономерных четвертичных солей и бромгидратов в водных растворах — был обнаружен ряд неожиданных результатов, в частности, нечувствительность кинетики полимеризации исследованных ионогенных мономеров к величине pH, ионной силе раствора и природе противоионов [1].

Совокупность ранее полученных экспериментальных данных [2] позволила сделать вывод о том, что поведение указанных мономеров в условиях полимеризации в отличие от случая непредельных акриловых кислот [3] близко к поведению электронейтральных соединений.

Для выяснения причин, обусловливающих обнаруженные кинетические закономерности, целесообразно, по-видимому, рассмотреть некоторые физико-химические свойства полимеризующихся частиц. С этой целью была измерена электрофоретическая подвижность рассматриваемых мономеров и соответствующих им полимеров.

Синтез мономеров (производных I) и соответствующих полимеров осуществлялся по методикам, описанным в работе [2]. Поскольку из литературы известно [4], что в водных растворах при $pH > 7$ и $pH < 1$ рассматриваемые мономеры гидролизуются с заметной скоростью, кинетические измерения дилатометрическим методом проводили при pH в интервале 1–7.

Для всех исследованных систем строго соблюдался первый порядок реакции по концентрации мономера и половинный по концентрации радикального инициатора ДАК. Электрофоретическую подвижность измеряли на приборе для горизонтального электрофореза марки «Labor» (Венгрия) при 5–10°. ММ исследованных методом электрофореза полимеров были близки. Значения их характеристических вязкостей, измеренных вискосиметрическим методом в 1 н. водном растворе NaCl при 20°, изменялись в пределах 1,4–1,8 дL/g.

Ранее в работе [5] описаны результаты исследования структуры насыщенного аналога рассматриваемых мономеров — ацетилхолина, а также некоторых его производных. Показано, что эти соединения в разных по природе растворителях характеризуются специфическим строением — наличием *гош*-конформации относительно связи $N-C^+-C-O^-$, стабилизированной внутримолекулярной ассоциацией (посредством электронного взаимодействия между четвертичным азотом $\overset{+}{N}$ и эфирным кислородом). С учетом этих данных, а также в результате анализа полученных нами данных ^{13}C -ЯМР-спектроскопических исследований рассматриваемых мономеров и соответствующих им полимеров в водных растворах и в эта-