

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ НЕКОТОРЫХ  
ФОТОСЕНСИЛИЗАТОРОВ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК**

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

Для сенсибилизации фотохимической прививки, сшивания и деструкции ПЭ чаще всего применяют ароматические кетоны и хиноны [1, 2]. В литературе отсутствуют данные об их миграции из полимерной матрицы, очень важные для обоснованного выбора сенсибилизаторов в зависимости от назначения, режимов фотохимической модификации и определения межоперационных сроков хранения сенсибилизированных композиций.

Цель настоящей работы — исследование миграции из ПЭ ряда фотосенсибилизаторов сшивания и привитой полимеризации: антрахинона, 2-хлорантрахинона, 2-этилантрахинона, ксантона и антрана.

Для приготовления композиции использовали порошок ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки 16802-070 и сенсибилизаторы квалификации ч.д.а. Навески ПЭНП и сенсибилизатора смешивали на вибромельнице КМ-1 в течение 1 ч, затем прессовали пленки при 150° и давлении 5 МПа.

Сенсибилизаторы вводили в количество  $8 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, что соответствовало концентрации 0,2 вес.%, применяемой на практике. Потерю сенсибилизатора пленкой регистрировали спектрофотометрически по относительному падению интенсивности полос поглощения (табл. 1). Исходную концентрацию добавки, а также прочносорбированный остаток определяли путем исчерпывающей экстракции в октане (48 ч) с последующим спектрофотометрическим контролем содержания сенсибилизатора в экстракте. Предварительно была проведена серия экспериментов по изучению спектров и определению коэффициентов экстинкции сенсибилизаторов в октане (табл. 1).

Таблица 1

**Спектральные характеристики фотосенсибилизаторов в октане и ПЭ**

Сенсибилизатор	Полосы поглощения $\lambda$ , нм		$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ , моль $^{-1}$ см $^{-1}$
	октан	ПЭ	
Антрахинон	251; 270; 320	252; 273; 323	5,01; 2,09; 0,478
2-Хлорантрахинон	255; 274,4; 323	257,5; 277; 325	5,13; 1,94; 0,4
2-Этилантрахинон	255; 273,5; 321	258; 276; 322	5,19; 2,18; 0,5
Антран	251,5; 260; 292,5; 305,5	257; 268; 298; 309	2,18; 2,06; 0,35; 0,4
Ксантон	240; 257; 321; 335	243; 259; 324; 336	3,0; 1,32; 0,75; 0,9

\*  $\varepsilon$  — коэффициент экстинкции.

Миграция добавки из полимерной матрицы — сложный процесс. Обычно сенсибилизатор содержится в концентрации, превышающей совместимость с матрицей, т. е. образует перенасыщенный раствор. Стремление системы перейти в равновесное состояние выражается в миграции избытка сенсибилизатора путем диффузии на поверхность и удаления с нее [3]. В ПЭ рассмотрение этого процесса усложняется наличием областей с различной степенью упорядоченности. Для его математического описания используют приближения, полученные на основании второго закона Фика. Наши результаты находятся в хорошем соответствии с зависимостью для случая равенства потоков диффузанта с обеих сторон пленки [4]

$$\ln(c_i/c_r - 1) = A - D\pi^2 t/l^2, \quad (1)$$

где  $c_t$  — средняя по толщине текущая концентрация диффузанта;  $c_r$  — прочносорбированный остаток, который можно принять за меру совместимости добавки с полимером;  $l$  — толщина пленки;  $t$  — время;  $A$  — константа;  $D$  — эффективный коэффициент диффузии.

На рис. 1, а представлены кинетические кривые миграции 2-хлорантрахинона из пленок различной толщины, а на рис. 1, б — их анаморфозы согласно уравнению (1). Эффективные коэффициенты диффузии определяли

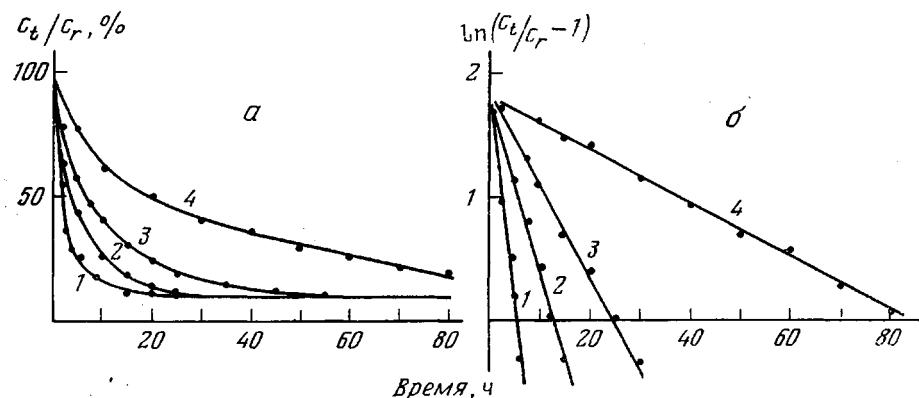


Рис. 1. Зависимость относительной остаточной концентрации  $c_t/c_r$ , 2-хлорантрахинона от времени (а) в пленках ПЭ толщиной  $l \cdot 10^4 = 1,0$  (1), 1,5 (2), 2,0 (3), 4,0 м (4) и анаморфозы этих зависимостей согласно уравнению (1) (б)

из наклона прямых (рис. 1, б). Значения  $D$  и  $c_r$  представлены в табл. 2. Было установлено, что для пленок с толщиной менее  $10^{-4} \text{ м}$   $D$  увеличивается с уменьшением толщины, для более толстых пленок — от толщины практически не зависит. Так, для пленок толщины 1; 1,5; 2;  $4 \cdot 10^{-4} \text{ м}$  (рис. 1, а)  $D$  составляет соответственно 1,01; 0,98; 0,96;  $0,94 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , что

Таблица 2  
Параметры миграции фотосенсибилизатора из пленки ПЭ при  $20^\circ$

Сенсибилизатор	$E_a, (\text{кДж}/\text{моль})$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$	$c_r \cdot 10^4, \text{ моль}/\text{кг}$
Антрахинон	47,2	80	0,035
2-Хлорантрахинон	—	9,6	0,8
2-Этилантрахинон	52	0,8	3,2
Анtron	29,4	5,6	1,2
Ксантон	39,4	2,6	1,6

укладывается в систематическую погрешность измерений 10 %. При повышении концентрации 2-хлорантрахинона с 0,1 до 0,6 вес. % происходит монотонный рост  $D$  от  $8,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  до  $16,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ . При аналогичном изменении концентрации 2-этилантрахинона  $D$  изменяется от 0,75 до  $0,9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ , что близко к систематической погрешности, т. е. резкое повышение  $D$  происходит, если концентрация добавки более чем на порядок превышает  $c_r$ .

Изучение зависимости процесса диффузии от температуры проводили в интервале  $-10$ – $80^\circ$  (рис. 2). Зависимость  $D$  от температуры от 5 до  $80^\circ$  для всех сенсибилизаторов, кроме 2-хлорантрахинона, подчиняется закону Аррениуса. Значения энергии активации для этого интервала, рассчитанные из экспериментальных кривых, приведены в табл. 2. Уменьшение

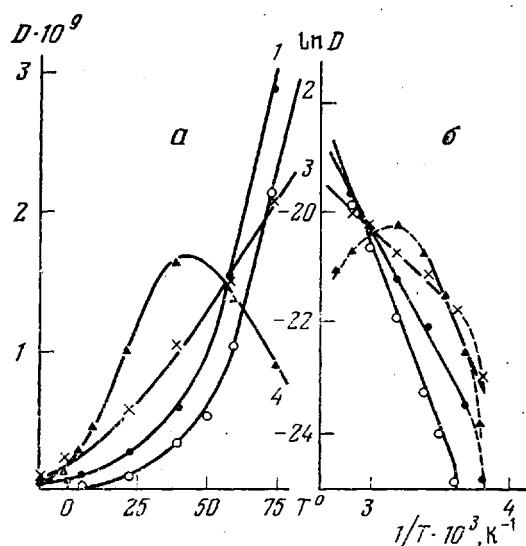


Рис. 2. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии ксантона (1), 2-этилантрахинона (2), антраона (3), 2-хлорантрахинона (4) в ПЭ пленке от температуры (а) и представление данных эксперимента в виде аррениусовой зависимости (б)

Ход кривых для других сенсибилизаторов не дает основания связывать эту аномалию с поведением самой полимерной матрицы. В качестве причины уменьшения эффективного коэффициента диффузии 2-хлорантрахинона выступает увеличение его  $c_r$  с повышением температуры. Так, при  $60^\circ$  количество прочносorбированного остатка увеличивается до  $1,4 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, что, если исходить из формулы (1), на 90% обусловит снижение экстраполированного по монотонному участку кривой (рис. 2, а)  $D=2,6 \cdot 10^{-9}$  до наблюдаемого  $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . В УФ-спектрах пленок, выдержанных при повышенных температурах наблюдается некоторое искашение формы полос, возможно, вследствие агрегации молекул 2-хлорантрахинона в полимерной матрице. В литературе предполагается возможность протекания этого процесса, однако экспериментально подтвердить агрегацию пока не удалось [3]. Трудно назвать причины, по которым 2-хлорантрахинон проявляет столь отличное от близких ему по строению других сенсибилизаторов поведение при повышенных температурах.

В настоящее время зависимость скорости диффузии добавок в ПЭ от их строения получена только для простых гомологических рядов алканов, спиртов, ацетатов и некоторых производных бензофенона [3, 4]. Была сделана попытка связать скорость диффузии добавок с их летучестью и растворимостью в полимерной матрице [3] и их ММ [5], однако четких корреляций получить не удалось.

Как видно из табл. 2, в ряду антрахинона и его производных с введением полярного (хлора) и неполярного (этила) заместителей резко уменьшается коэффициент диффузии. Большой эффект, оказываемый на миграцию углеводородным заместителем, характерен также для ряда производных бензофенона [3, 8, 9]. При введении в молекулу антрахинона  $\text{Cl}-$  и  $\text{C}_2\text{H}_5-$  в качестве заместителей объем меняется незначительно, но понижается симметрия и возникает дипольный момент, что, возможно, затрудняет миграцию этих соединений в полимерной матрице. Кроме того, заместитель способствует росту количества прочносorбированного вещества (табл. 2). При введении в ПЭ наряду с 2-хлорантрахиноном неорганическо-

скорости диффузии в области  $-10 - +5^\circ$  может быть вызвано началом релаксационных переходов в ПЭ. По данным последних работ, это может быть переход в граничной области кристалл – аморфная фаза или начало процесса стеклования [5, 6]. Любой из этих процессов должен замедлить миграцию добавки из полимера. Так, на примере диффузии 2,4-дигидроксибензофенона в ПВХ было показано, что ниже температуры стеклования миграция практически отсутствует [7]. Таким образом, процесс диффузии низкомолекулярных добавок может быть использован, очевидно, для получения дополнительной информации о релаксационных переходах в полимерах.

Вызывает затруднения интерпретация аномального поведения 2-хлорантрахинона, выражающегося в падении скорости его диффузии выше  $50^\circ$ .

го наполнителя — аэросила А-175 (2 и 5 вес.%)  $D$  уменьшается и составляет соответственно  $8,1 \cdot 10^{-10}$  и  $7,1 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с при 22°, с, при этом увеличивается до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  и  $1,9 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, что может быть связано с увеличением при введении аэросила в матрицу ПЭ числа дефектов, являющихся центрами сорбции.

При изучении скорости потери сенсибилизатора пленками ПЭНП в жидких средах при 22° было установлено, что вода практически не оказывает влияния на процесс, этиловый спирт ускоряет его в 1,7—2, а гексан, октан и ионан — в 3—4 раза и приводят к исчерпывающей экстракции сенсибилизатора. Растворимость исследуемых соединений в этиловом спирте выше, чем в алканах. Тем не менее именно последние оказывают большее влияние на процесс миграции сенсибилизатора, что может быть связано с ограниченным набуханием в них ПЭ.

Таким образом, процесс миграции ряда ароматических кетонов и хинонов в ПЭ сильно зависит от температуры, наличия наполнителя, исходной концентрации диффузанта и наличия заместителей в его молекуле.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
2. Качал А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев: Наукова думка, 1973. 159 с.
3. Calvert P. D., Billingham N. C. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, № 2, p. 357.
4. Шевердяев О. Н., Иорданский А. Л., Полищук А. Я., Афанасьев С. Р., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1846.
5. Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1951.
6. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
7. Johnson M., Houserman K. J. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 12, p. 3457.
8. Westlake J. F., Johnson M. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 2, p. 319.
9. Johnson M., Westlake J. F. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 6, p. 1745.

Институт физико-органической химии  
и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию  
22.II.1982

УДК 541(64+14)

## О ВОЗМОЖНЫХ ПУТЯХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КВАЗИУСТОЙЧИВЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Треушиников В. М., Померанцева Л. Л., Зеленцова Н. В.,  
Олейник А. В.

В работах [1—3] было показано, что при фотоокислении ароматических азидов в полимерных матрицах образуются радикалы со спектром ЭПР, представляющим собой наложение двух линий: симметричной синглетной и асимметричной, отнесенной к перекисным радикалам. Выход этих радикалов зависит от интенсивности облучения  $E_a$  и достигает наибольшего значения при  $E_a \leq B^2 P_0 / h_0^2$ , где  $P_0$  — парциальное давление кислорода,  $h_0$  — исходная толщина слоя,  $B$  — постоянная, зависящая от типа системы полимер — азид [3]. Образующиеся радикалы обладают в полимерных матрицах относительно высокой стабильностью. Так, в слоях ПС, циклизованного натурального каучука (ЦНК), полифенилхиноксалинов они сохраняются без существенных изменений при комнатных и более высоких