

УДК 541(64+14):547.39

ОБРАЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И ЗАРОЖДЕНИЕ ЦЕПЕЙ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Александрова Л. Н., Гориловский М. И., Микова О. Б.,

Герасимов Г. Н., Абкин А. Д.

Изучено влияние природы сенсибилизатора и длины волны УФ-излучения на скорость полимеризации стеклообразного акрилонитрила в присутствии N,N,N',N' -тетраметил-*n*-фенилендиамина и N,N -диметилтолуидина. Реакция обусловлена одноквантовым переносом электрона от синглетного возбужденного амина к мономеру. Обнаружено образование промежуточных комплексов (эксплексов) в процессе полимеризации и установлено, что эффективность фотопереноса электрона определяется межмолекулярными связями между сенсибилизатором и мономером в стекле. Показано, что с увеличением длины волны УФ-излучения возрастают квантовый выход полимеризации и эффективность зарождения цепей. Предложена схема инициирования полимеризации.

Фотосенсибилизированная полимеризация стеклообразного акрилонитрила (АН) относится к процессам так называемой неаррениусовской полимеризации, при которой влияние температуры на скорость реакции ниже некоторой критической точки резко ослабевает и скорость реакции при дальнейшем охлаждении стремится к определенному конечному пределу. Полимеризация АН в стеклообразном состоянии протекает при криогенных температурах вплоть до 15 К (немного ниже температуры стеклования АН, которая составляет 120 К [1]) с высоким выходом полимера, тогда как аналогичная реакция в кристалле идет с низким выходом [2, 3]. Механизм столь необычного низкотемпературного превращения твердого мономера в полимер пока не выяснен, хотя проблемы, связанные с этим процессом, очень существенны и интересны как для химической кинетики, так и для физики [4]. Предложены и теоретически исследованы различные модели [4–6], однако для их проверки нет достаточных экспериментальных данных. Необходимо углубленное изучение элементарных стадий полимеризации в различных фазовых состояниях твердого тела.

Настоящая работа посвящена изучению начальной стадии низкотемпературной фотополимеризации стеклообразного АН, сенсибилизированной ароматическими аминами: N, N, N', N' – тетраметил-*n*-фенилендиамином (ТМФД) и N,N' – диметил-*n*-толуидином (ДМТ). В результате экспериментов по влиянию природы сенсибилизатора и длины волны λ УФ-излучения на полимеризацию показано, что зарождение цепей в стеклообразной системе АН – ароматические амины происходит при низких температурах, по-видимому, в два этапа, включающих фотоперенос электрона, эффективность которого определяется взаимодействием между молекулами сенсибилизатора и мономера в стекле, и последующее фотопревращение мономерного анион-радикала в растущий карбанион.

АН перегоняли на ректификационной колонне и сушили в вакууме над окисью бария. ДМТ очищали вакуумной перегонкой и осушали в вакууме над окисью бария. ТМФД очищали двукратной сублимацией по стандартной методике. Исследуемые образцы получали совместной конденсацией мономера и сенсибилизатора из газовой

фазы на охлажденную до 80 К подложку из флюорита или кварца. При этом образовывалась пленка стеклообразного АН. О фазовом состоянии мономера судили по соотношению полос С—Н-колебаний в области 3100–2800 см⁻¹ ИК-спектра [2]. Облучение проводили УФ-светом с длинами волн 256, 313 и 360 нм, которые получали с помощью комбинаций различных светофильтров. Источником света служила ртутная лампа ДРШ-500. О процессе полимеризации в системе судили по уменьшению полосы колебаний C≡N мономера при 2228 см⁻¹ в ИК-спектре [2], что хорошо коррелирует с ростом пика колебаний C≡N полимера при 2246 см⁻¹. Все спектральные измерения производили без разогрева образца при 80 К. Концентрацию катион-радикалов ТМФД в системе определяли методом УФ-спектроскопии по характерным полосам поглощения при 620 и 590 нм. Были обнаружены катион-радикалы ДМТ, которые поглощают в области 470 нм, но из-за малого коэффициента экстинкции их концентрацию определить не удалось. ИК-спектры снимали на приборе «Perkin – Elmer» (модель 621), а УФ-спектры — на приборе «Acta II Beckman».

Содержание сенсибилизатора в стеклообразной матрице АН определяли по соотношению интенсивностей полос поглощения бензольного кольца при 1520 см⁻¹ и группы C≡N мономера при 2228 см⁻¹ в ИК-спектре. Специальные калибровочные эксперименты показали, что содержание сенсибилизатора в образцах составляет 20±5 мол. %.

Квантовый выход полимеризации определяли по начальной скорости реакции. Интенсивность света измеряли методом актинометрии с ферроксалатным актинометром по стандартной методике.

Спектры люминесценции измеряли в специальной кварцевой кювете на приборе «Хитачи». При этом можно было регистрировать как общее свечение коротко- и долгоживущих частиц, так и отдельно свечение короткоживущих частиц с временем жизни меньшим, чем 3·10⁻³ с. Спектры ЭПР снимали на приборе РА-100.

При изучении стеклообразной системы АН — ТМФД ранее было установлено, что резкие обратимые изменения скорости полимеризации w_p в области криогенных температур полностью повторяют аналогичные изменения скорости образования катион-радикалов сенсибилизатора $w_{\text{ион}}$. Если такие катион-радикалы в системе не образуются, полимеризация вообще не протекает [2]. Эти данные показывают, что фотоионизация амина с переносом электрона к мономеру лежит в основе полимеризации. Как w_p , так и $w_{\text{ион}}$ линейно зависят от интенсивности излучения [3]. В таблице представлены результаты измерений квантового выхода полимеризации Φ_p в зависимости от λ . Малая величина Φ_p в исследованных стеклах обусловлена низкой эффективностью фотоионизации: согласно нашим данным, квантовый выход образования катион-радикалов ТМФД в стеклообразном АН под действием излучения с $\lambda=313$ нм составляет всего $\sim 2 \cdot 10^{-5}$.

При обсуждении полученных данных следует прежде всего иметь в виду, что в жидкой фазе наблюдается эффективный перенос электрона от синглетных возбужденных молекул конденсированных ароматических углеводородов и ароматических аминов к нитрилам с соответствующим тушением флюресценции электронодонорных добавок [7, 8]. Очевидно, что для переноса электрона необходим определенный контакт между возбужденной молекулой сенсибилизатора и молекулой мономера, образование которого в решетке стекла затруднено. Возможно, поэтому даже сильно электронодонорные ароматические углеводороды (например тетрапен) не ионизируются в стеклообразном АН при 80 К под действием УФ-излучения и не инициируют полимеризацию. Из таблицы видно, что Φ_p при сенсибилизации процесса ДМТ значительно выше, чем при сенсибилизации ТМФД. Этот факт, несомненно, отражает увеличение скорости инициирования в стеклообразной системе АН — ДМТ по сравнению с системой АН — ТМФД. Между тем потенциал ионизации 1 изолированных

Зависимость величин Φ_p и $\Phi_p/\Phi_{\text{ион}}$ от природы сенсибилизатора и длины волны УФ-излучения

$\lambda, \text{ нм}$	$\Phi_p \cdot 10$	$\Phi_p \cdot 10$	$\Phi_p/\Phi_{\text{ион}}$
	ДМТ	ТМФД	
256	0,4±0,2	—	200±50
313	0,6±0,2	0,15±0,05	700±200
360	1,5±0,5	—	1500±500

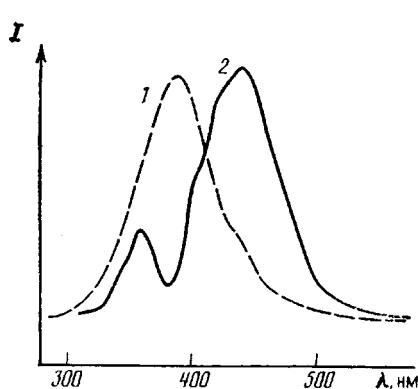


Рис. 1

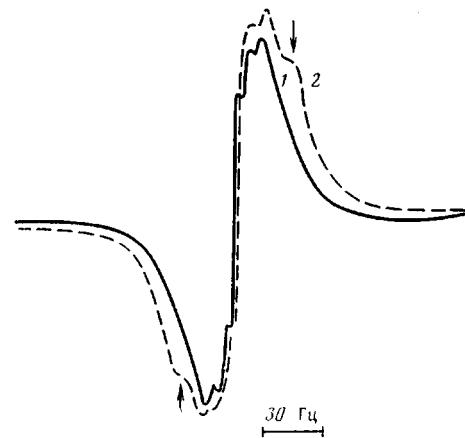


Рис. 2

Рис. 1. Спектры флуоресценции ТМФД (1) и ДМТ (2) в стеклообразном АН. Максимумы в спектрах при 350, 370 нм характеризуют флуоресценцию изолированных молекул сенсибилизатора, а при 450 нм — флуоресценцию эксиплексов

Рис. 2. Спектр ЭПР фотооблученных стеклообразных смесей ТМФД с гептаном (1) и АН (2). Стрелками отмечены линии, относящиеся к радикалам АН

молекул ДМТ в газовой фазе (7,2 эВ) существенно выше I для ТМФД (6,6 эВ). По-видимому, для инициирования полимеризации в исследованных стеклах значение имеют не только электронные свойства сенсибилизатора, но и взаимодействие между сенсибилизатором и мономером. Это взаимодействие должно быть более сильным в стеклах с ДМТ, молекулы которого в отличие от молекул ТМФД имеют дипольный момент ($1,1 D$).

На рис. 1 представлены спектры люминесценции сенсибилизаторов в пленках стеклообразного АН. В спектре ТМФД основной является полоса флуоресценции изолированных в матрице АН молекул сенсибилизатора при 390 нм. Наряду с этим имеется относительно слабая широкая длинноволновая полоса с максимумом 470–480 нм. Было установлено, что эта полоса характеризует короткоживущие возбужденные частицы с временем жизни $\tau \leq 3 \cdot 10^{-3}$ с и не может быть отнесена к фосфоресценции триплетных молекул ТМФД, для которых $\tau = 2,8$ с. Люминесценция стекла АН – ТМФД при 480 нм относится, вероятнее всего, к эксиплексам – комплексам синглетных возбужденных молекул ТМФД с молекулами АН. Аналогичная полоса наблюдается в спектре люминесценции ДМТ, но в данном случае полоса эксимерной люминесценции является единственной, а люминесценция изолированных молекул ДМТ при 350 нм полностью отсутствует (рис. 1). Таким образом, в стеклообразном состоянии АН комплексуется с возбужденными молекулами ДМТ лучше, чем с возбужденными молекулами ТМФД. Соответственно увеличивается вероятность фотоионизации, поскольку образование эксиплексных комплексов является начальной стадией фотопереноса электрона в донорно-акцепторных системах [7].

Характерно, однако, что тушение люминесценции добавками антрацена или тетрацена не влияет на скорость полимеризации и скорость образования ионов. Можно предполагать, что в реакции участвуют не равновесные эксипlexсы, люминесценцию которых наблюдали, а эксипlexсы в колебательно-возбужденном состоянии, возникающие при поглощении света.

Вероятная схема фотоионизации в исследуемых стеклах может быть записана следующим образом:

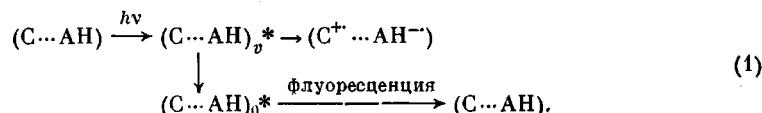


Рис. 3. Спектр ЭПР фотооблученной стеклообразной смеси АН с ДМТ

Рис. 4. Влияние λ -излучения на конверсию АН (а) и концентрацию катион-радикалов ТМФД (б) при $\lambda=256$ (1), 360 (2) и 520 нм (3)

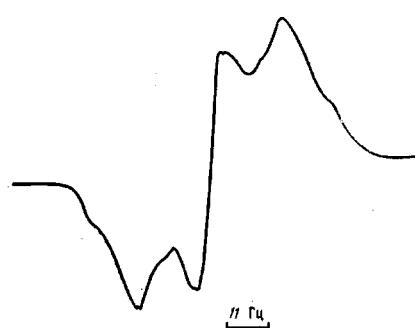


Рис. 3

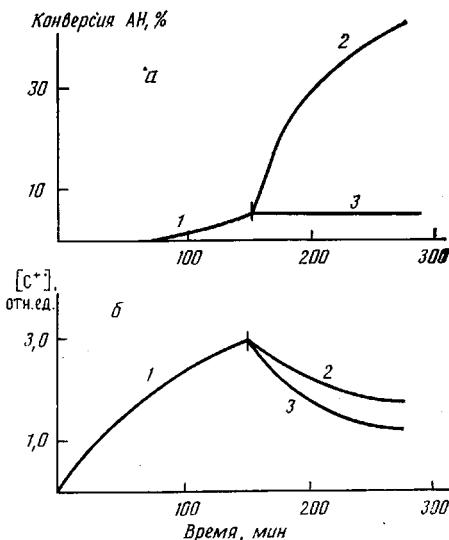


Рис. 4

где С...АН — исходный слабый комплекс между сенсибилизатором (С) и мономером (АН), $(С...АН)_v^*$ и $(С...АН)_o^*$ — эксиплекс соответственно в колебательно-возбужденном и релаксированном (равновесном) состояниях, C^{+} и AH^{-} соответствующие катион- и анион-радикалы, связанные в ионную пару. Для перехода эксиплекса в ионизованное состояние необходимо определенное изменение в расположении молекул. Указанный переход при низких температурах происходит за счет колебательной энергии эксиплекса, правда, с очень малой вероятностью. Аналогичные процессы на других системах описаны в работе [9].

Фотоперенос электрона дает лишь первичный анионный центр AH^{-*} . Для зарождения цепи необходимо превращение этого центра в растущий карбанион. Предполагалось, что данный процесс происходит путем при соединения AH^{-*} к АН по схеме

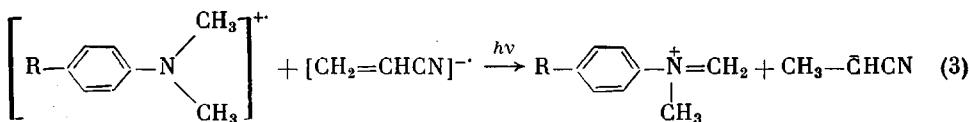


с последующим ростом цепи на карбанионном центре полимерного анион-радикала (радикальный центр этой частицы при низких температурах в твердой фазе неактивен) [2]. О возникновении радикалов из АН свидетельствуют данные ЭПР. В спектре ЭПР фотооблученного стекла АН с ТМФД наряду с линиями [10] спектра $TMF\bar{D}^{+}$ (рис. 2, спектр 1) появляются линии более широкого спектра (рис. 2, спектр 2), который, судя по результатам работы [11], относится к таким радикалам. В указанной системе природу радикалов, возникающих в АН, определить невозможно, поскольку спектр ЭПР этих радикалов перекрывается спектром $TMF\bar{D}^{+}$. Между тем в облученных стеклообразных матрицах с ДМТ обнаруживаются только радикалы матрицы, а радикалы и катион-радикалы из ДМТ не проявляются из-за сильного диполь-дипольного уширения [12]. В спектре ЭПР облученного стекла АН с ДМТ (рис. 3) основными линиями являются линии спектра радикалов $-CH_2-CHCN$ [11].

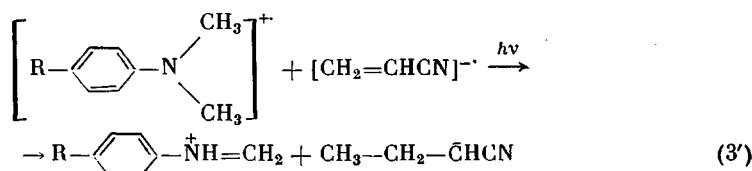
Однако эти радикалы даже при высоких конверсиях мономера в полимер гибнут полностью при разогреве облученного стекла в интервале 170–190 К. При таких низких температурах перемещение и конформационные перестройки полимерных цепей полностью заторможены. Полученные данные приводят к выводу о том, что обнаруженные радикалы являются не полимерными, а низкомолекулярными частицами. Вероятнее, всего, радикалы образуются вследствие побочных реакций фотоотщепления групп CH_3 от замещенных аминов [12] с последующим присоединением этих групп к мономеру, что дает радикалы CH_3-CH_2-CHCN .

Такие же радикалы могут возникать путем вторичных превращений ионных пар.

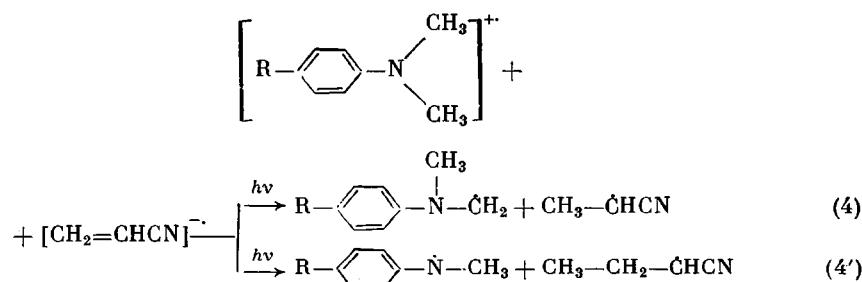
Таким образом, предположение о зарождении цепей по реакции (2) не подтвердилось. Для понимания механизма данного процесса существенно влияние λ на Φ_{π} (таблица). Рост Φ_{π} с ростом λ от 256 до 360 нм, очевидно, обусловлен соответствующим увеличением эффективности зарождения цепей, поскольку длина образующихся цепей не зависит от λ и определяется только свойствами матрицы [2]. Характерно, что в этом случае одновременно с ростом скорости полимеризации наблюдается понижение концентрации катион-радикалов (рис. 4). Увеличение λ приводит к сильному возрастанию отношения $\Phi_{\pi}/\Phi_{\text{ион}}$, определенному по начальным скоростям полимеризации и накопления катион-радикалов (таблица). Все это дает основания полагать, что образование стабилизированных катион-радикалов и активных центров, ведущих полимеризацию, являются двумя различными процессами превращения первичных ионных пар. Третий процесс — образование стабилизированных радикалов. Известно, что катион-радикалы аминов легко распадаются с отщеплением H^+ или группы $^{\bullet}\text{CH}_3$ [13]. Вероятно, карбанионы, вызывающие последующий рост полимерных цепей, возникают при возбуждении ионных пар по схеме



или

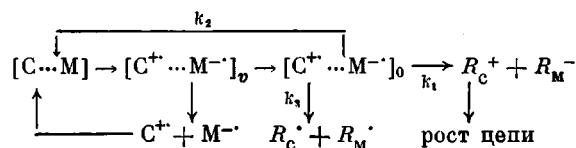


Действие видимого света с $\lambda=550$ нм на стекла АН — ТМФД, предварительно облученные коротковолновым УФ-излучением, не приводит к появлению дополнительных количеств полимера, а вызывает лишь падение концентрации катион-радикалов (рис. 4). Это означает, что интенсивности света, соответствующей первой длинноволновой полосе поглощения катион-радикалов, недостаточно для эффективного образования карбаниона в ионной паре. Видимый свет лишь «высвечивает» AH^- , в результате чего происходит гибель ионов. Процессы зарождения цепей из ионных пар становятся существенными при возбуждении катион-радикалов этих пар во второй полосе поглощения при 300–350 нм, несколько сдвинутой в длинноволновую область вследствие сольватации катион-радикалов и взаимодействия их с анионами. Наряду с процессами (3) и (3') могут протекать аналогичные процессы с возникновением радикалов



Все эти реакции конкурируют с процессом диссоциации ионных пар на катион- и анион-радикалы. По аналогии с ионизацией эксиплексов (см. выше) можно предполагать диссоциацию колебательно-возбужденных ионных пар, возникающих после ионизации эксиплексов. В целом

предполагаемая схема формирования активных центров выглядит следующим образом:



Здесь R_c^+ и R_M^- — катионы и анионы, возникающие по реакциям (3) и (3'), R_c и R_M — радикалы, образующиеся по реакциям (4) и (4').

Согласно этой схеме, в стационарном режиме $\Phi_n = \frac{k_1 f \bar{v}}{k_1 + k_2 + k_3}$, где f — эффективность образования ионных пар, k_1 и k_3 — константы скорости превращения ионных пар по реакциям (3) или (3') и (4) или (4') соответственно, k_2 — константа скорости фоторекомбинации этих пар, \bar{v} — средняя длина цепей. Вероятнее всего, $k_2 \gg k_1 + k_3$ и $\Phi_n \approx k_1 f \bar{v} / k_2$. Для проверки предложенной модели зарождения цепей необходимы исследования сенсибилизаторов различной природы, которые проводятся в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каплан А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 5. С. 460.
2. Gerasimov G. N., Dolotov S. M., Abkin A. D. // Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 15. № 2. P. 405.
3. Герасимов Г. Н., Абкин А. Д. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 176.
4. Гольданский В. И. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 12. С. 2121.
5. Basilevsky M. V., Gerasimov G. N., Petrochenko S. I., Tichomirov V. A. // J. Chem. Phys. 1981. V. 55. № 2. P. 259.
6. Базилевский М. В., Герасимов Г. Н., Петроченко С. И. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 162.
7. Hirata Y., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 14. P. 3091.
8. Salvarajan N., Ramakrishnan V. // Indian J. Chem. A. 1979. V. 18. № 4. P. 340.
9. Южакова О. А., Исаков И. В., Ридер Э. Я., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д. // Докл. АН ССР. 1981. Т. 260. № 1. С. 140.
10. Кондратьев В. А., Багдасарьян Х. С. // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 1. С. 35.
11. Quaegebeur J. P., Seguchi T., LeBail H., Chachaty C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 11. P. 2703.
12. Foster M., Hester R. E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. № 9. P. 1521.
13. Latowski T., Zelent B. J. Organ. Chem. 1979. V. 44. № 20. P. 3559.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26.XI 1986

FORMATION OF ACTIVE CENTRES AND CHAINS INITIATION FOR LOW-TEMPERATURE PHOTOSENSITIZED POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN GLASSY STATE

Aleksandrova L. N., Gorilovskii M. I., Mikova O. B.,
Gerasimov G. N., | Abkin A. D. |

Summary

The effect of sensitizer nature and wave length λ of UV-irradiation on the rate of polymerization of glassy acrylonitrile in the presence of N,N,N',N' -tetramethylparaphenyl diamine and N,N -dimethyl toluidine has been studied. The reaction proceeds due to the one-quantum electron transfer from singlet-excited amine to monomer. The formation of intermediate complexes (esciplexes) has been observed. The efficiency of electron phototransfer is shown to depend on intermolecular bonds between sensitizer and monomer in the glass. An increase of λ is accompanied by enhancing of the quantum yield of polymerization and efficiency of initiation. The scheme of initiation is proposed taking into account the dependence of elementary stages constants on λ .