

УДК 541(14+64)

П. В. Замотаев, В. М. Гранчак

ФОТОИНИЦИИРОВАННОЕ ТИОКСАНТОНОМ СШИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Рассмотрено фотопревращение тиоксантонов в ПЭ и изучен инициируемый при этом процесс сшивания полимера. Измерены квантовые выходы фотовосстановления тиоксантонов, выходы сшивок на молекулу инициатора в процессе фотовосстановления, а также максимальные выходы сшивок в вакууме и на воздухе. При фотопревращении тиоксантонов выход гель-фракции и соотношение выхода устойчивых фотопродуктов в ПЭ зависит от интенсивности облучения, что связано с конкуренцией темновых и фотохимических реакций неустойчивых полу продуктов, образующихся при фотовосстановлении инициатора.

Ранее [1, 2] было показано, что эффективное сшивание ПЭ может быть фотоинициировано ароматическим кетоном — ксантом (КС). Обычно этот процесс осуществляют источниками УФ-излучения типа ртутных ламп ДРТ мощностью 1000 Вт и выше [3]. Значительный световой поток ДРТ в УФ-диапазоне приходится на длину волны $\lambda=365$ нм [4]. На этой длине волны КС, как и другие активные фотоинициаторы сшивания ПЭ (бензофенон, анtron, хлор- и алкилпроизводные антрахинона), имеют относительно малые коэффициенты экстинкции, что приводит к неэффективному расходованию энергии излучения. В то же время в процессах полимеризации все шире начинает использоваться более эффективный фотоинициатор — тиоксантон (ТКС) и некоторые его производные, имеющие интенсивное поглощение в области 360–390 нм ($\epsilon \approx 10^4–10^5$ л/моль·см) [5].

Цель настоящей работы — изучение фотоинициированного ТКС сшивания ПЭ и особенностей его фотопревращения в полимерной матрице в сравнении с близким по строению и фотохимическим свойствам КС.

ТКС вводили в расплав ПЭНП 15 803–020 с $M_n=9,2 \cdot 10^3$, $M_w=1,64 \cdot 10^5$, $\rho=920$ кг/м³ на лабораторном смесителе при 140–150°. Пленки прессовали при 150° и давлении 5 МПа. Облучение осуществляли лампами ДРТ-1000 или БУВ-30, отдельные спектральные линии выделяли стеклянными светофильтрами, интенсивность света меняли калиброванными сетками. Подробности определения гель-фракции g и плотности сшивок, квантовых выходов фотопревращения инициаторов ϕ и методика спектральных исследований приведены в работах [1, 2].

Спектр поглощения ТКС в ПЭ характеризуется наличием полос при $\lambda=255, 286, 298, 363$ и 378 нм. Длинноволновое поглощение ТКС достаточно интенсивное, коэффициент экстинкции на $\lambda=378$ нм в ПЭ составляет $6,1 \pm 0,2 \cdot 10^5$ л/моль·см. Установлено, что действие УФ-света в вакууме приводит к снижению интенсивности полос поглощения ТКС в ПЭ и появлению полосы с максимумом 264–266 нм, а также поглощения в области 280–335 и 390–460 нм (рис. 1). На начальных этапах облучения (до 30% конверсии) удавалось наблюдать сохранение изобестических точек. При дальнейшем действии УФ-света рост поглощения в областях 280–335 и 390–460 нм прекращается, затем оно начинает снижаться и увеличивается оптическая плотность в коротковолновой (>240 нм) области. В пленках, облученных длительное время, сохраняется только фотопродукт с максимумом поглощения при 258–262 нм. Он не вымывается из пленки октаном. Сходное поглощение наблюдается в спектре золя ПЭ, переосажденного из CCl_4 (рис. 2, а). Фотопродукт, обладающий длинноволновым поглощением, неустойчив в вакууме, на воздухе его

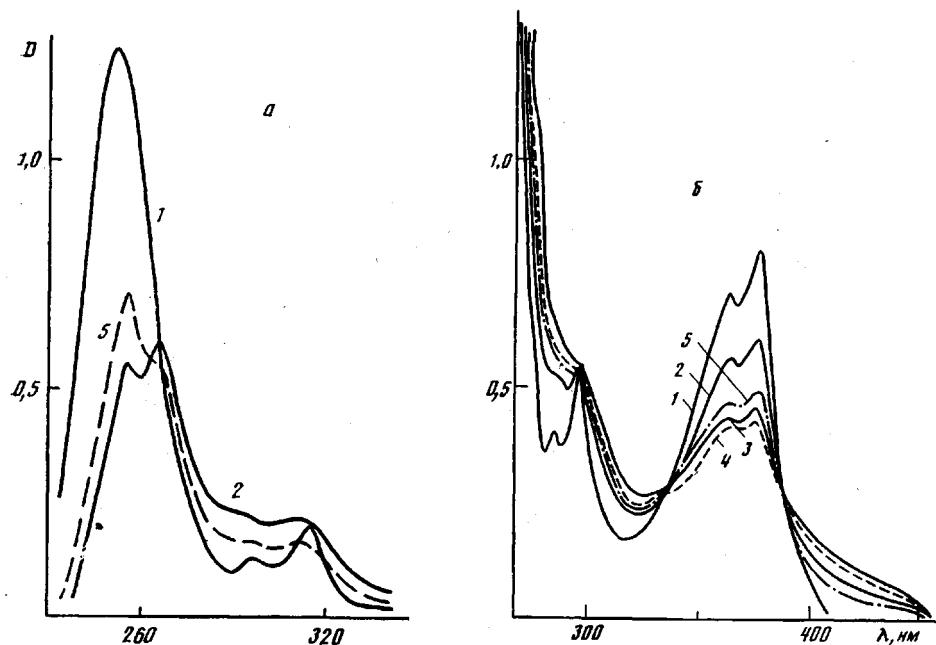


Рис. 1. Изменение поглощения ТКС в ПЭ-пленках толщиной $1 \cdot 10^{-4}$ м в вакууме в коротковолновой (а) и длинноволновой (б) областях при облучении светом с $\lambda = 313$ нм и $I = 8,2 \cdot 10^{15}$ квант/см 2 ·с в течение 0 (1); 20 (2) и 40 с (3) с последующей выдержкой 2 ч в вакууме (4) или 20 мин на воздухе (5)

исчезновение еще более ускоряется. В последнем случае наблюдали частичную регенерацию ТКС. Характер фотопревращения ТКС в ПЭ не зависит от длины волны, но несколько меняется с изменением интенсивности облучения I . Особенно это заметно на воздухе и выражается в уменьшении выхода длинноволнового поглощения при снижении I . При этом в спектре не наблюдается изобестических точек, что свидетельствует об одновременном протекании темновых реакций.

Зависимости выхода гель-фракции в ПЭ-пленках, содержащих ТКС, и расходования последнего от времени облучения УФ-светом различной интенсивности представлены на рис. 3.

Из полученных зависимостей следует, что рост g практически прекращается после полного израсходования ТКС, т. е. основной вклад в процесс инициирования вносит первичная фотохимическая реакция. Степень превращения ТКС определяется только дозой облучения, а выход g зависит еще и от I и несколько уменьшается при ее снижении.

Молекула ТКС имеет нижний триплетный уровень и в углеводородах способна участвовать в реакции фотовосстановления [5–7]. Первичным актом этого процесса является образование триплетной радикальной пары: $\text{TKC} \xrightarrow{h\nu} \text{TKC}^* \rightarrow \text{TKC}^3 \xrightarrow{\text{RH}} (\text{TKCH}^{\cdot\cdot\cdot}\text{R})$, где $\text{TKCH}^{\cdot\cdot\cdot}$ – кетильный радикал, R^{\cdot} – радикал донора водорода. Радикальная пара испытывает интеркомбинационную конверсию с последующей рекомбинацией или распадается с выходом радикалов из клетки. Соотношение скоростей этих процессов определяет величину клеточного эффекта и, очевидно, эффективность инициирования радикальных реакций, в частности реакции спшивания ПЭ.

Поскольку молекулы ТКС и КС обладают близким строением и сходным расположением энергетических уровней, целесообразно параллельно рассмотреть их фотохимические превращения и происходящий при этом процесс спшивания ПЭ.

Ранее нами было установлено, что фотопревращение КС, имеющего в ПЭ сходный по форме, но сдвинутый в коротковолновую область по сравнению с ТКС, спектр поглощения ($\lambda_{\max} = 240, 257, 282, 323$ и 336 нм) сопровождается образованием фотопродуктов с поглощением при $240, 280,$

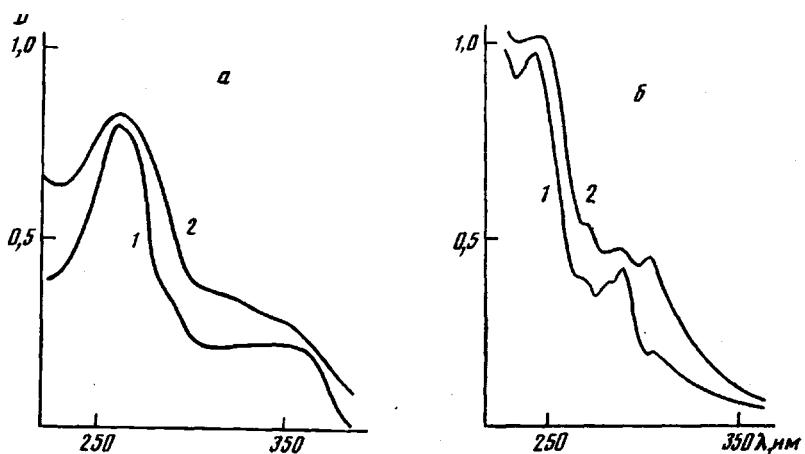
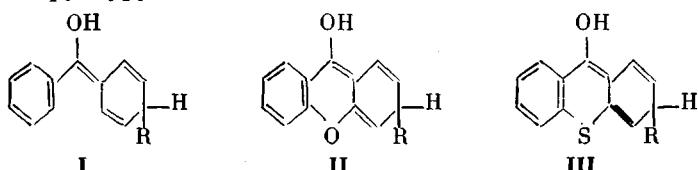


Рис. 2. Спектр неэкстрагируемых октаном из ПЭ-пленок фотопродуктов ТКС (а) и КС (б), облученных светом с $\lambda=313$ нм, $I=1,1$ (1) и $8,2 \cdot 10^{15}$ квант/см 2 ·с (2) и дозой $5 \cdot 10^{17}$ квант/см 2

292 и 305 нм [1]. Кроме этого, в вакууме наблюдается образование неустойчивого фотопродукта с длинноволновым поглощением при 360–440 нм. Его исчезновение ускоряется в присутствии O_2 и ведет к частичной регенерации КС. Характер влияния 1 на фотопревращение КС в ПЭ в целом аналогичен ТКС. От 1 зависит и относительный выход устойчивых невымываемых октаном продуктов (рис. 2, б). Квантовые выходы фотовосстановления КС и ТКС в ПЭ в вакууме при λ облучения 253,7; 313 и 365 нм равны в пределах ошибки эксперимента и составляют $0,18 \pm 0,04$.

В растворах образовавшиеся в процессе фотовосстановления кетильные радикалы KCH^\bullet димеризуются в 9,9'-диоксидиксантен (KCH_2) $_2$ или рекомбинируют с радикалами донора водорода с образованием привитого ксантигидрола ($KCHR$) [7, 8]. Сравнивая спектры (KCH_2) $_2$ и $KCHR$ в углеводородах [8] и ксантигидрола KCH_2 в ПЭ [1] со спектрами устойчивых фотопродуктов КС в ПЭ, можно отнести последние к (KCH_2) $_2$ и $KCHR$ (максимумы в спектрах поглощения соответственно 240, 305 и 240, 280, 292 нм). Относительный выход $KCHR$ уменьшается при снижении 1 облучения (рис. 2, б). По аналогии с КС можно предположить, что при фотопревращении ТКС в растворе образуются ($TKCH_2$) $_2$ и $TKCHR$. Неустойчивые продукты с длинноволновым поглощением, образующиеся при фотопревращении ТКС и КС в ПЭ, не могут являться триплетами, так как поглощение последних располагается при 650 [6] и 610 нм [8] соответственно.

Кетильные радикалы также поглощают в более длинноволновой области; так, например, максимум поглощения KCH^\bullet лежит в области 450–500 нм [7, 9]. В то же время известно, что аналогичное бесструктурное поглощение возникает при фотопревращении бензофенона в вязких растворах, мицеллах и полимерных матрицах [10–12]. Предполагается, что эти продукты образуются при рекомбинации радикальной пары и имеют хиноидную структуру I



Находясь в полимере, соединение I участвует во вторичных фотохимических и темновых реакциях [11, 12]. Неустойчивые продукты, обладающие бесструктурным поглощением до 400 нм, наблюдали и при фотовосстановлении КС в мицеллах [7]. На основании указанного выше можно допустить, что неустойчивые поглощающие продукты для КС и ТКС име-

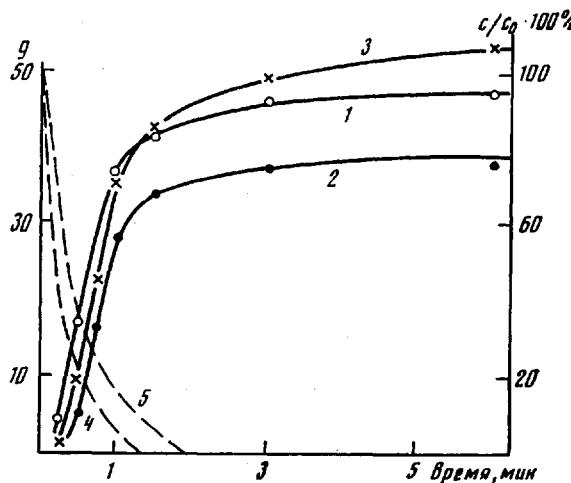


Рис. 3. Выход гель-фракции (1–3) и остаточная концентрация ТКС (4) и КС (5) в ПЭ-пленке толщиной $1 \cdot 10^{-4}$ м, содержащей ТКС (1, 2) и КС (3), при облучении в вакууме нефильтрованным светом ДРТ-1000 с расстояния 18 см (1, 3) и ослабленным в 8 раз с соответствующим увеличением времени облучения (2)

ют структуры II и III. В присутствии O_2 эти молекулы могут частично регенерироваться исходные кетоны.

Как видно из рис. 3, выход g при фотоинициировании КС выше, чем в присутствии ТКС, несмотря на превосходящую скорость фотовосстановления последнего вследствие большего поглощения интенсивного излучения в полосе 365 нм.

С использованием трех параллельных методов измерения плотности сшивок в ПЭ (гель-золь анализ, равновесное набухание и механика набухших образцов) [2, 13] были определены выходы сшивок в расчете на молекулу ТКС и КС в процессе фотовосстановления γ_1 и максимальные выходы сшивок в вакууме γ_2 . Значения γ_1 и γ_2 составляют $0,44 \pm 0,09$ и $0,56 \pm 0,16$ для ТКС и $0,62 \pm 0,07$ и $0,86 \pm 0,20$ для КС. Естественно, что попытки из этих данных определить значение клеточного эффекта для radicalной пары, образовавшейся в процессе фотовосстановления ТКС или КС в ПЭ, не имеют смысла, поскольку при расчете выхода сшивок из экспериментальных данных вводятся существенные допущения. Очевидно, однако, что значения γ_1 характеризуют и соотношения клеточных эффектов для фотоинициаторов, т. е. большая фотоинициирующая способность КС по сравнению с ТКС может быть обусловлена меньшим значением клеточного эффекта при фотовосстановлении в ПЭ. Ранее нами было показано, что для производных бензофенона фотоинициирующая способность снижается с уменьшением их коэффициентов диффузии D в ПЭ [13], и высказано предположение, что со снижением подвижности молекул и соответствующих кетильных радикалов растет клеточный эффект и падает выход алкильных макрорадикалов. Измеренные позднее значения клеточных эффектов при фотовосстановлении производных бензофенона в глицерине [14] составили ряд, соответствующий полученному в ПЭ, что подтверждает наше предположение. Измеренные аналогично работе [13] значения D для ТКС и КС в ПЭ равны соответственно $0,8$ и $2,6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{s}$ при 23° , т. е. большее значение клеточного эффекта для ТКС, по-видимому, обусловлено меньшей подвижностью его молекул, а соответственно и кетильных радикалов.

Следует отметить, что как для КС [1], так и для ТКС выход гель-фракции повышается с увеличением I облучения (рис. 3). Вероятно, это вызвано участием в процессе неустойчивых фотопродуктов II и III. Если допустить, что их темновые реакции приводят, как и для бензофенонов [11], к устойчивым продуктам, а фотохимические, вероятность которых возрастает с повышением I , к отщеплению KCH^- или $TKCH^-$ или фотовос-

становлению с образованием R' , то повышение выхода g с увеличением I становится очевидным. Возрастание относительного выхода $(KCH)_2$ по сравнению с $KCHR$ при повышении I (рис. 2, б) может быть результатом фотоинициированного распада соединения II на R' и KCH' с рекомбинацией последних.

На воздухе фотоинициированное ТКС сшивание ПЭ происходит эффективнее, чем в вакууме. Максимальный выход сшивок в расчете на молекулу ТКС γ_3 на воздухе составляет $0,64 \pm 0,18$. Для КС $\gamma_2 = 0,98 \pm 0,18$ также выше, чем γ_2 . Подобная картина характерна для фотохимического сшивания ПЭ [1, 2, 13]. В данном случае ускоряющий эффект кислорода может объясняться частичной регенерацией КС и ТКС при окислении фотопродуктов II и III.

Таким образом, при использовании в качестве источников УФ-облучения ртутно-кварцевых ламп среднего давления типа ДРТ-1000 фотоинициирующая способность ТКС уступает КС. Однако при переходе на источники, испускающие в более длинноволновой области, применение ТКС может стать целесообразным. Видно также, что для понимания особенностей фотоинициированных процессов в полимерной матрице рассмотрение деталей фотопревращения инициаторов является необходимым этапом исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Качан А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 577.
2. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Качан А. А., Пономарева Е. Л. // Пласт. массы. 1984. № 11. С. 14.
3. Качан А. А. // Радиационная химия и технология мономеров и полимеров. Киев, 1985. С. 220.
4. Геллер Е. С., Дойников А. С. // Светотехника. 1986. № 6. С. 21.
5. Meier K., Zweifel H. // J. Photochem. 1986. V. 35. № 3. P. 353.
6. Abdullah K. A., Kemp T. J. // J. Photochem. 1986. V. 32. № 1. P. 49.
7. Tanimoto Y., Takashima M., Itoh M. // J. Phys. Chem. 1984. V. 38. № 24. P. 6053.
8. Zanker V., Ehrhard E. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. № 8. P. 1694.
9. Scaiano J. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 26. P. 7747.
10. Scaiano J. C., Abuin E. B., Stewart L. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 21. P. 5673.
11. Deeg F. W., Pinsl J., Braüchle Ch. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 22. P. 5715.
12. Horie K., Ando H., Mita I. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 54.
13. Замотаев П. В., Гранчак В. М., Лицов Н. И., Качан А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2652.
14. Кузмин В. А., Левин П. П., Худяков И. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 7. С. 998.

Отделение нефтехимии Института
физико-органической химии и углехимии
АН УССР

Поступила в редакцию
13.04.88

P. V. Zamotaev, V. M. Granchak

CROSSLINKING OF POLYETHYLENE PHOTONITIATED WITH THIOXANTONE

Summary

Phototransformation of thioxantone in PE and initiated crosslinking of a polymer have been studied. The quantum yields of photoreduced thioxantone, yields of crosslinks per one initiator molecule in the course of photoreduction and the maximal yields of crosslinks in vacuum and in air have been measured. The yield of the gel fraction and the ratio of stable photoproducts yields in PE depend on the irradiation intensity because of the competition of dark and photochemical reactions of unstable semiproducts formed in the course of photoreduction of an initiator.