

А. А. БЕРЛИН, Р. И. ФРЕНКЕЛЬ

ОБ ЭФФЕКТЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ АКТИВАЦИИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 23 VII 1973)

Как известно, многие химические и биологические процессы сопровождаются более или менее интенсивным свечением — хемолюминесценцией⁽¹⁾. Общим для таких реакций является наличие экзотермических актов, обуславливающих возникновение возбужденных состояний, дезактивация которых осуществляется различными путями, и в том числе испусканием кванта. Хемолюминесценция в ближнем ультрафиолете и в видимой области наблюдается для радикально-цепных и окислительно-восстановительных процессов, когда акты рекомбинации, диспропорционирования или присоединения радикалов к молекулам протекают с выделением 40—120 ккал/моль⁽¹⁾.

Учитывая сказанное, логично допустить, что при протекании многих темновых реакций выделяющаяся световая энергия может влиять на грунто-кинетику процесса или использоваться для иницирования других реакций. Несмотря на очевидную актуальность такого допущения, до последнего времени никаких исследований в этом направлении не проводилось.

Для доказательства влияния хемолюминесценции на химические реакции нами был осуществлен следующий эксперимент. Три предварительно тщательно отмытых плоских кварцевых кюветы размером 11×11×45 мм приводились в контакт боковыми стенками при помощи резинового пояса, плотно прижимающего их друг к другу. Толщина стенки кюветы 1 мм. Между центральной и правой кюветой закладывалась алюминиевая фольга ($\delta=0,05$ мм). Крайние кюветы заполнялись равными количествами (5 мл) способных к полимеризации веществ (метилметакрилат (ММА), триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ)). ММА очищался ректификацией в токе аргона и заправлялся гидрохиноном (0,1%). ТГМ тщательно освобождался от окрашивающих примесей трехкратным пропусканием через колонку, заполненную окисью алюминия. В очищенном продукте возможно присутствие следов гидрохинона, не обнаруживаемых химическим анализом.

В центральную кювету вводился 3—5% раствор перекиси бензоила или кумила в ксилоле или осуществлялась иницированная ею полимеризация одного из указанных мономеров.

Приведенные в контакт плоско-параллельными стенками кюветы закрывались стеклами и помещались в светонепроницаемый термостат, где подвергались тепловой обработке при 50—80° ($\pm 2^\circ$) для ММА и 90—120° ($\pm 2^\circ$) для ТГМ.

При нагреве системы соединенных кювет в случае ТГМ наблюдалось следующее. В левой, не затененной фольгой, кювете при 90—120° через 40—60 мин. у стенки, соприкасающейся со средней кюветой, образуется гелеобразная масса. После дополнительного прогрева в течение 20—40 мин. гелеобразование распространяется на весь мономер при полной потере текучести. В правой (затененной) кювете за первые 60 мин. не наблюдается каких-либо видимых изменений, а при дополнительном нагреве можно констатировать начало гелеобразования при сохранении текучести полимеризуемого вещества.

Для оценки скорости полимеризации при помощи и.к.с. определялась концентрация двойных связей, для чего оценивалось изменение интенсивности полосы деформационных $C=C$ -колебаний (815 см^{-1}) по отношению к внутреннему стандарту — валентным колебаниям метиленовых (1435 см^{-1}) или карбонильной группы (1740 см^{-1}). Сравнение с указанными эталонными частотами дало полное совпадение результатов наблюдений. Скорость полимеризации оценивалась как в отсутствие, так и при добавке бензофенона (0,0–0,5%), являющегося эффективным сенсibilизатором фотополимеризации акрилатов (²).

Как видно из рис. 1, в правой (затененной) кювете термическая полимеризация ТГМ протекает с индукционным периодом и замедленным ге-

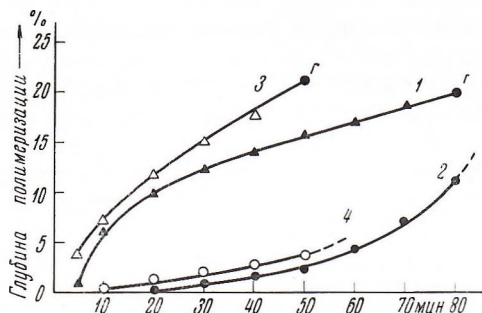


Рис. 1. Скорость полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля при 80° в незатененной кювете: 1 — в отсутствие сенсibilизатора фотополимеризации, 3 — в присутствии 0,5% бензофенона; в затененной кювете: 2 — в отсутствие бензофенона, 4 — в присутствии 0,5% бензофенона; Г — гелеобразование

леобразованием, указывающим на присутствие слабого ингибитора (³). При этом добавка бензофенона не оказывает заметного влияния на скорость процесса (см. рис. 1, 2 и 4). Принципиально иная картина наблюдается в незатененной (левой) кювете, где полимеризация протекает без индукционного периода с полным гелеобразованием (потерей текучести) при глубине превращения 18–20% (кривые 1 и 3). В этом случае введение фотосенсibilизатора повышает скорость процесса (кривые 1, 3). Аналогичные данные получены для полимеризации метилметакрилата.

Для выявления влияния стенок и чистоты реакционных сосудов кюветы менялись местами, что не приводило к какому-либо изменению наблюдавшегося эффекта. При снятии затенения фольгой полимеризация в левой и правой кювете проходила с одинаковой скоростью. Замена кварцевых сосудов на стеклянные, при затемнении правой кюветы фольгой, позволила констатировать в них одинаково малые скорости гелеобразования. Проверка термопарами температуры в реакционных сосудах показала, что она во всех частях кювет практически одинакова на всех этапах эксперимента.

Аналогичные опыты, при замене в центральной кювете термического распада перекиси кумила на иницированную ею (0,1–0,5%) полимеризацию ТГМ, проводили при $120^\circ \pm 2^\circ$.

В этом эксперименте в центральной кювете быстро наступает гелеобразование и переход к стеклообразному полимеру, а в незатененной — ускорение процесса полимеризации по сравнению с затененной. Удаление фольги также уравнивало скорость в левом и правом сосуде.

Исследование хемотрюминесценции при распаде перекисей и полимеризации акрилатов в присутствии воздуха проводилось на хемотрюминесцентной установке СНК-7 конструкции ИХФ АН СССР (⁴).

На основании сказанного приходим к заключению, что причиной наблюдавшегося эффекта является хемотрюминесцентное свечение при рекомбинации радикалов, возникающих при термораспаде перекиси или иницированной полимеризации в центральной кювете в атмосфере воздуха. При этом наличие кислорода обуславливает образование и рекомбинацию перекисных радикалов, которые протекают с высоким тепловыделением (100–130 ккал/моль) и образованием карбонильных соединений,

люминесцирующих в ближней у.-ф. и видимой части спектра (⁸). Хемолюминесценция при термическом распаде перекисей, и в частности перекиси бензоила и кумила, отмечалась в ряде работ (¹⁻⁸). К сожалению, хемолюминесцентное свечение при полимеризации до сих пор не исследовано. Можно предполагать, что обнаруженный нами эффект отнюдь не ограничивается рассмотренными случаями инициирования полимеризации хемолюминесцентным свечением при термодеструкции перекисей или радикальной полимеризации. Логично допустить, что он может проявляться и при других реакциях, протекающих с достаточной скоростью и сопровождающихся актами рекомбинации, диспропорционирования или присоединения активных центров с высоким локальным тепловыделением. К таким процессам следует, прежде всего, отнести весьма многочисленные реакции окисления органических веществ, окислительную термодеструкцию полимерных соединений, ряд радикальных полиреакций и биохимических процессов.

Разумеется, следует ожидать, что хемолюминесцентное свечение может активировать не только полимеризацию, но и другие фотоиницируемые процессы.

Наряду с этим, обнаруженный эффект, который мы предлагаем именовать «люминесцентной активацией», по-видимому, может иметь место за счет кристалло-, электро-, катодо-, радиolumинесценции или других процессов, сопровождающихся люминесцентным свечением.

Логично полагать, что учет эффекта люминесцентной активации (л.а.) позволит получить новые экспериментальные данные и более полную информацию о процессах полимеризации, окисления, окислительной деструкции, окислительно-восстановительных превращениях и т. п., а также биопроцессах, сопровождающихся люминесцентным свечением.

Возможно, что л.а. является основной причиной известных отклонений от общепринятых кинетических закономерностей радикально-цепной полимеризации, попытки объяснения которых ранее делались с позиций представлений о так называемых горячих радикалах (⁹).

Исследования в этой области продолжаются.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Я. Шляпнотх, О. Н. Карпухин и др., Хемолюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», 1966. ² C. Deizenne, Ind. chim. Belge, 24, 7, 739 (1959). ³ А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королёв, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 204. ⁴ V. Ia. Shliapintokh, R. F. Vasiliev et al., J. Chem. Phys., 57, 1113 (1960). ⁵ E. I. Bowen, R. A. Lloyd, Proc. Roy. Soc., A, 275, 465 (1963). ⁶ E. I. Harris, Proc. Roy. Soc. A, 173, 126 (1939). ⁷ Л. М. Постников, В. Я. Шляпнотх, ДАН, 150, 340 (1963). ⁸ В. Я. Шляпнотх, О. Н. Карпухин и др., Хемолюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», 1966, стр. 105. ⁹ Ф. Тюдэш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, М., 1966.