

Л. Н. ГУСЕВА, Ю. А. МИХЕЕВ, Д. Я. ТОПТЫГИН

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ
ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ НАФТАЛИНОМ РЕАКЦИЙ
В ТРИАЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 20 XI 1974)

Квантовый выход фотохимического расходования нафталина в иницированных им свободнорадикальных превращениях триацетата целлюлозы (ТАЦ) уменьшается с увеличением его концентрации (1). С целью изучения причин концентрационного тушения в настоящей работе измерены относительные квантовые выходы разрыва макромолекул ТАЦ и люминесцентные характеристики образцов при разных концентрациях нафталина.

Методика эксперимента. В работе использован ТАЦ $M_n = 350\,000$ с ацетильным числом 62,5 и нафталин марки х.ч., после двух-

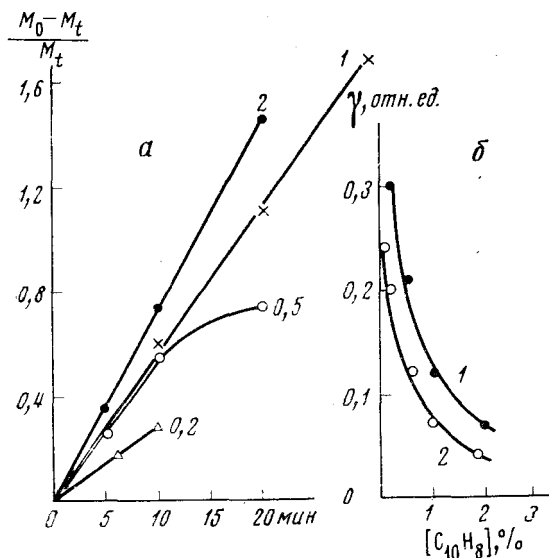


Рис. 1. а — кинетические кривые накопления числа разрывов в макромолекулах ТАЦ при облучении образцов с разными исходными концентрациями нафталина (%) светом $\lambda > 300$ нм. Интенсивность падающего на образцы света одна и та же. б — зависимость относительного начального квантового выхода расходования нафталина (2) и накопления разрывов макромолекул ТАЦ (1) от исходной концентрации нафталина в образце

кратной возгонки. Методика приготовления образцов и их освещения ($\lambda > 300$ нм) изложена в работе (1). Люминесцентные свойства нафталина в пленках ТАЦ измеряли в вакууме 10^{-4} и 10^{-2} тор. Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре «Jobin and Ivon», Франция. Кинетику затухания флуоресценции измеряли на импульсном флуорометре с длительностью вспышки импульсной лампы 3 нсек. Кинетику затухания фосфоресценции измеряли в режиме счета фотонов с помощью многоканального анализатора импульсов «Нокна» — LP-4050*.

Число разрывов молекул ТАЦ (n) измеряли вискозиметрически по уравнениям: $n = ((M_0 - M_t) / M_t)_n$ и $[\eta] = 0,016 M_n^{0,76}$ (2). В качестве растворителя использовали смесь $CH_2Cl_2 : CH_3OH = 94 : 6$. Предварительно было

* За предоставленную возможность измерить люминесцентные характеристики образцов авторы благодарны М. Г. Кузьмину.

установлено, что м.в.р. ($M_w/M_n \approx 1,2$) ТАЦ* в ходе сенсibilизированной деструкции изменяется незначительно. Число разрывов измеряли, растворяя несколько образцов, освещенных в течение одного и того же времени в вакууме. Для обеспечения равномерного поглощения света оптическую плотность образца подбирали так, чтобы в области длин волн >300 нм $D \leq 0,05$. В этом случае макромолекулы деструктурировались равномерно по толщине образца (толщины образцов 8–16 мкм), а интенсивность поглощенного света была пропорциональна концентрации нафталина.

Относительные квантовые выходы разрывов в начальный момент времени в серии измерений определяли в виде отношения начальной скорости разрывов к исходной концентрации нафталина. Все измерения сделаны при температуре 20°C и при вакуумировании образцов до 10^{-2} тор.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1а приведены кривые накопления

разрывов макромолекул ТАЦ в образцах с различной концентрацией нафталина и одинаковой интенсивностью освещения. На рис. 1б приведена кривая (1) уменьшения величины относительного квантового выхода разрывов макромолекул от исходной концентрации нафталина. Там же приведена кривая (2) уменьшения относительного квантового выхода расходования нафталина в таких же образцах ТАЦ, построенная по данным работы (1). Подобие кривых 1 и 2 (рис. 1б), характеризующих конечные стадии превращения макромолекул и нафталина, свидетельствует о протекании единого сложного свободнорадикального фотохимического процесса. Симбатность кривых 1 и 2 (рис. 1б) указывает на прямо пропорциональную связь между скоростью разрывов макромолекул и скоростью расходования нафталина, которая, согласно (1), прямо пропорциональна интенсивности фотовозбуждения. Следовательно, скорость разрывов макромолекул также прямо пропорциональна скорости фотовозбуждения.

Одинаковое уменьшение относительных квантовых выходов изученных реакций с ростом концентрации нафталина свидетельствует в пользу того, что ингибирование процесса превращений происходит в результате концентрационной дезактивации фотовозбужденного состояния нафталина, а не на вторичных стадиях.

Известно, что фотовозбужденное состояние нафталина, реагирующее с полимером, является триплетным (1). Для того чтобы выяснить, каким образом молекулы невозбужденного нафталина дезактивируют триплетные молекулы, нами были изучены люминесцентные свойства нафталина в ТАЦ (табл. 1).

Время затухания и интенсивность люминесценции одинаковы при вакуумировании образцов до 10^{-2} и 10^{-4} тор. Время затухания флуоресценции нафталина (95 ± 5) нсек. постоянно на воздухе и в вакууме в области концентраций 0,025–6,7%. На воздухе фосфоресценцию нафталина в ТАЦ не удалось зарегистрировать, однако в вакууме она наблюдается,

Таблица 1

Люминесцентные свойства нафталина в ТАЦ для разных исходных концентраций нафталина в полимере при комнатной температуре

[C ₁₀ H ₈], вес. %	Флуоресценция (вакуум 10^{-4} тор и воздух) ($\tau \pm 5$) нсек	Фосфоресценция (вакуум 10^{-4} тор) ($\tau_f \pm 0,1$) сек.	Интенсивн. фосф.	
			Интенсивн. флуор.	
0,025	95 *	1,8	0,095	
0,05	95 **	1,8	0,091	
0,07	—	1,8	—	
0,1	95 **	1,8	0,092	
0,2	95 ***	1,8	0,085	
0,5	95 **	1,8	0,083	
1,0	95 ***	1,6	0,059	
2,0	—	$1,3 \pm 0,2$	0,026	
6,7	95 ***	Нет		

* Снято в вакууме; ** снято на воздухе. *** в вакууме и на воздухе.

* Измерение м.в.р. методом турбодиметрического титрования проведено по методике, изложенной в (2). Авторы выражают благодарность за проведение измерений Н. П. Закурдаевой и Т. И. Ивановой.

ся падением интенсивности и времени затухания флуоресценции. Это может быть связано либо с неизвестными нам реакциями фотозобужденного нафталина, либо с участием продуктов. Таким образом, установлено, что концентрационное (до 2 вес.%) ингибирование сенсбилизированных нафталином превращений в ТАЦ связано с акцентированием энергии реакционноспособного состояния незобужденными молекулами нафталина, находящимися в пространственно невыгодных для химических реакций условиях.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Н. Гусева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Толтыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1988.
² С. А. Меньяло, Н. П. Закурдаева, Хим. волокна, т. 3, 44 (1973). ³ P. F. Jones, S. Siegel, J. Chem. Phys., v. 50, 3, 1134 (1969).