

УДК 678.(742+86):678.01:54:66.095.26

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ  
ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ  
ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ю. С. Боков, В. П. Лаврищев, С. А. Павлов

Фотохимические процессы, протекающие при УФ-облучении в хлорсульфированном полиэтилене в присутствии сенсибилизаторов, приводят к структурированию полимера [1], однако, степень спшивания составляет весьма незначительную величину. Эффективность УФ-облучения может быть увеличена при введении в полимерную композицию мономеров, склонных к фотохимической привитой сополимеризации. При условии, если мономер обладает двумя или более двойными связями, подобные процессы должны сопровождаться интенсивным структурированием исходного полимера. Можно предположить, что структурирование полимеров на основе реакции привитой сополимеризации позволит получить ряд соединений с очень интересным комплексом свойств. Однако в литературе до сих пор эта возможность отражена лишь в некоторых исследованиях [2, 3], связанных, в основном, с получением печатных форм в полиграфической промышленности.

В данной работе приведены результаты исследования фотохимического структурирования хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) на основе реакции привитой сополимеризации триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3).

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран ХСПЭ высокого давления с содержанием S = 1,5% и Cl = 27%, очищенный двукратным переосаждением из растворов в  $\text{CCl}_4$  метанолом. ТГМ-3 очищали многократным промыванием 10%-ным водным раствором соды. Затем мономер сушили при помощи безводной сернокислой меди и перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 170–175°/7 мм. Очищенный мономер представлял собой бесцветную жидкость с числом омыления 388,9. ТГМ-3 вводили в полимер в процессе пленкообразования в количестве от 1 до 100% от веса ХСПЭ. В качестве сенсибилизаторов были использованы бензофенон (БФ), кетон Михлера (КМ) и 4,4'-диазидхалкон (ДАХ) в количестве 3% от веса полимера. Результаты фотохимических процессов в полимерных композициях определяли по данным физико-механических, термомеханических, спектральных (УФ и ИК) методов исследования; определяли количество привитого ТГМ-3 методом экстрагирования и измерением концентрации двойных связей в полимерных системах бромид-броматным методом Кнопша. Методы пленкообразования, облучения и исследования полимерных материалов описаны ранее [1, 4].

Обсуждение результатов

Полимерные радикалы, образующиеся при УФ-облучении ХСПЭ, могут служить центрами привитой фотохимической сополимеризации при наличии в системе мономера, склонного к полимеризации. Однако исследование подобных процессов затрудняется тем, что полимеризация ТГМ-3 сопровождается образованием структурированного полимера. В связи с этим не-

обходило было выяснить, как ведет себя ТГМ-3 при УФ-облучении в присутствии сенсибилизаторов (количество последних варьировали в широких пределах). В результате исследований было обнаружено, что никаких ощущимых изменений мономера в выбранных нами условиях не происходит. В то же время фотохимические процессы в полимерных композициях приводят к интенсивным изменениям свойств полимера, в первую очередь, физико-механических. Рис. 1 и 2 показывают, что прочность ХСПЭ при увеличении концентрации мономера понижается до очень незначительной величины ( $\sim 0,9 \text{ кГ/см}^2$ ). Относительное удлинение при небольшом содержании ТГМ-3 вначале увеличивается, а затем начинает падать, что, вероятно, объясняется пластифицирующим действием вводимого соединения. После облучения образцов ХСПЭ УФ-светом в течение одного часа наблюдается интенсивное увеличение предела прочности при растяжении и падение относительного удлинения. У образцов, полученных на основе композиции ХСПЭ + ТГМ + БФ, заметно повышение прочности во всем интервале концентрации ТГМ-3. Для полимера, содержащего КМ, изменение  $\sigma$  и  $\varepsilon$  наблюдается только до концентрации ТГМ-3  $\sim 25\%$ . При дальнейшем увеличении содержания мономера скорость изменения этих показателей уменьшается. Характерно, что фотохимические процессы в композициях без сенсибилизатора вызывают почти такое же изменение свойств полимера как и в системах ХСПЭ + ТГМ + КМ. При увеличении времени облучения до 3 час. физико-механические показатели полимерных композиций без сенсибилизатора и с КМ достигают таких же значений, как и в случае применения БФ. Введение в полимерную композицию ДАХ оказывается на снижении скорости фотохимических процессов, что связано с плохой растворимостью ДАХ в ТГМ-3 и кристаллизацией добавки при облучении на поверхности полимера.

Об образовании в результате фотохимического воздействия интенсивно структурированных образцов ХСПЭ говорят и данные термомеханического анализа (рис. 3). Пластифицирующее действие ТГМ (до облучения) находит отражение в закономерном понижении температуры размягчения полимера с увеличением концентрации мономера. При применении в качестве сенсибилизатора БФ образцы ХСПЭ после облучения теряют почти целиком способность к деформации. Следует отметить, что применение ДАХ очень мало сказывается на изменении термомеханических свойств полимера.

УФ-спектры композиций ХСПЭ + ТГМ-3 до облучения показывают, что, как и в случае сенсибилизированного сшивания полимера [1], поглощение определяется, в основном, вводимыми сенсибилизаторами. УФ-спектры полимерных систем после облучения говорят о том, что привитая со-полимеризация ТГМ-3 сопровождается уменьшением пиков поглощения, отвечающих функциональным группам сенсибилизаторов. ИК-спектр полимерной композиции ХСПЭ + ТГМ-3 (рис. 4) показывает, что реакция между полимером и мономером протекает за счет раскрытия двойных связей последнего и сопровождается уменьшением интенсивности полосы поглощения, отвечающей  $\text{CH}_2=\text{C}$ -группе ( $1640$  и  $955 \text{ см}^{-1}$ ) [5].

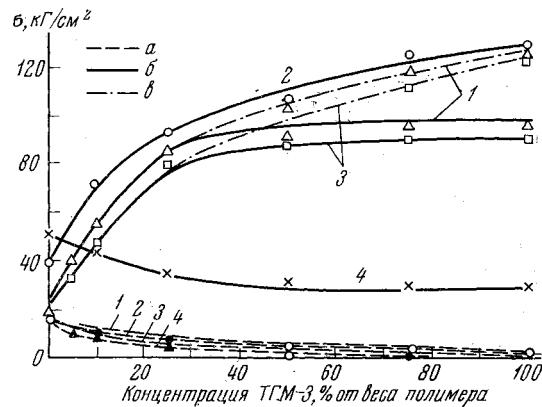


Рис. 1. Зависимость предела прочности при растяжении ( $\sigma$ ) ХСПЭ от концентрации ТГМ-3:  
a — до облучения; б — после облучения в течение 1 часа;  $\beta$  — после облучения в течение 3 часов; 1 — без сенсибилизатора; 2 — БФ; 3 — КМ; 4 — ДАХ

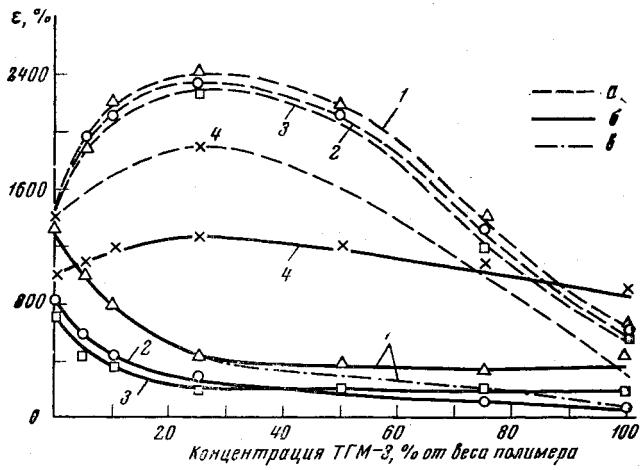


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения ( $\epsilon$ ) ХСПЭ от концентрации ТГМ-3. Обозначения те же, что и на рис. 1.

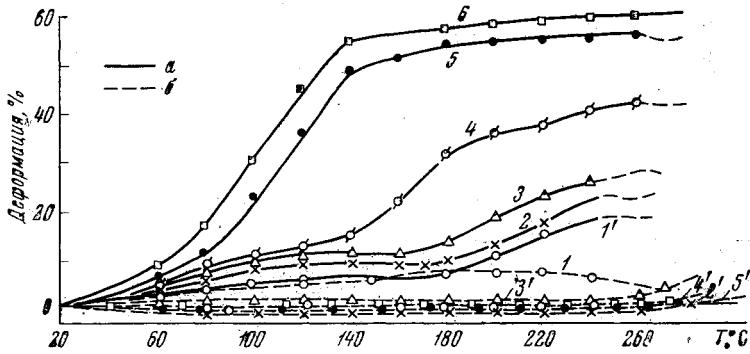


Рис. 3. Термомеханические свойства композиции ХСПЭ + ТГМ-3 + БФ. Концентрация ТГМ-3:  
1 — 1; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 25; 5 — 50; 6 — 100% от веса ХСПЭ; а — до облучения; б — после облучения 1 час.

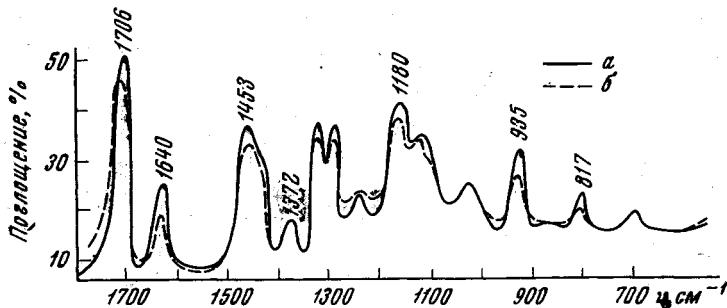


Рис. 4. ИК-спектры поглощения композиции ХСПЭ + ТГМ-3.  
а — до облучения; б — после облучения 1 час; концентрация ТГМ-3 — 100% от веса полимера

Тот факт, что реакция протекает даже в отсутствие сенсибилизаторов, говорит о том, что именно полимерные радикалы инициируют привитую сополимеризацию мономера. Скорее всего, реакция полимеризации ТГМ-3 приводит к образованию разветвленных цепей полимера, соединенных в некоторых местах с макромолекулами ХСПЭ, а поскольку мономер содер-

жит две двойные связи, то подобный процесс сопровождается образованием глубоко разветвленных и спицых структур. Количество центров прививки мономера определяется количеством образовавшихся в результате фотохимического инициирования макрорадикалов ХСПЭ. Отличительной особенностью данного метода структурирования ХСПЭ является то, что изменение свойств полимера определяется не только соединением между собой его макромолекул, но и свойствами прививаемого полимера.

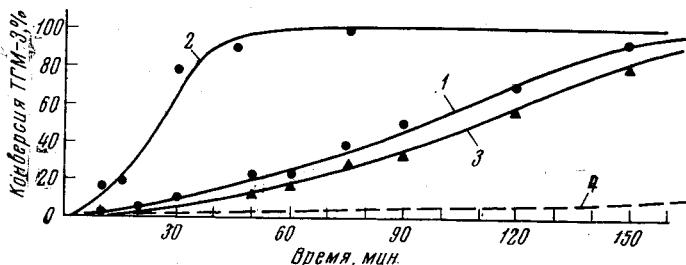


Рис. 5. Зависимость количества прореагированного ТГМ-3 от времени облучения:

1 — ХСПЭ + ТГМ-3; 2 — ХСПЭ + ТГМ-3 + БФ; 3 — ХСПЭ + ТГМ-3 + КМ; 4 — ХСПЭ + ТГМ-3 + ДАХ; концентрация ТГМ-3 в композициях — 100% от веса ХСПЭ

В связи с тем, что ТГМ-3 не полимеризуется при облучении в выбранных нами условиях, было сделано предположение о невозможности образования в полимерной системе гомополимера на его основе.

Эффективность фотохимической привитой сополимеризации была исследована по определению количества прореагированного мономера после облучения и по исчезновению двойных связей в композиции (см. таблицу).

#### Зависимость количества прореагированного ТГМ-3 от условий облучения

(Концентрация мономера 100% от веса ХСПЭ)

Сенсибилизатор	Количество привитого поли-ТГМ-3, % от веса ХСПЭ (1 час облучения)	Количество прореагированного ТГМ-3, %	
		1 час облучения	3 часа облучения
Без сенсибилизатора	23,4	26,2	99,1
БФ (3%)	98,3	99,3	99,3
БФ (0,1%)	98,1	99,4	99,1
КМ	18,7	21,1	99,5

Как показывают данные, приведенные в таблице, конверсия ТГМ-3 определяется видом сенсибилизатора и временем облучения. Применение БФ с концентрацией в пределах 0,1—3% обеспечивает полное исчерпывание мономера при одночасовой экспозиции, в то время как в композициях без сенсибилизатора и с КМ мономер за этот период реагирует лишь частично.

Зависимость скорости фотохимической привитой сополимеризации от времени облучения показана на рис. 5. В присутствии БФ наблюдается интенсивное структурирование полимера уже в начальной стадии облучения. Начиная с некоторой глубины превращения мономера, наблюдается аутоускорение привитой сополимеризации, что определяется, вероятно, нарастанием вязкости полимерной системы.

## Выводы

1. Выяснена возможность структурирования хлорсульфированного полиэтилена, основанного на применении фотоинициированной реакции привитой сополимеризации триэтиленгликольдиметакрилата.

2. Наилучшим сенсибилизатором полимерной композиции хлорсульфированный полиэтилен — триэтиленгликольдиметакрилат является бензофенон, причем его концентрация в пределах 0,1—3 % от веса полимера почти не сказывается на эффективности процесса.

3. Изменение свойств хлорсульфированного полиэтилена при облучении определяется, в основном, количеством прореагировавшего триэтиленгликольдиметакрилата.

Московский технологический  
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию  
3 III 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Боков, Ю. Ф. Смирнов, В. П. Лаврищев, С. А. Павлов, Высокомолек. соед., Б9, 295, 1967.
2. G. Pogany, A. Szafner, Magyar. kem. lapja, 18, 431, 1963; РЖХим., 11C470, 1964.
3. G. Pogany, Z. Borgha, Plaste und Kautschuk, 10, 728, 1963.
4. А. П. Белякова, Ю. С. Боков, В. П. Лаврищев, П. Г. Коновалов, Д. Н. Васкевич, Высокомолек. соед., 7, 1637, 1965.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1957.

## PHOTOCHEMICAL STRUCTURATION OF CHLOROSULPHONATED POLYETHYLENE BASED ON GRAFT-COPOLYMERIZATION

*Yu.S. Bokov, V. P. Lavrishchev, S. A. Pavlov*

### Summary

UV-irradiated of chlorosulphonated polyethylene in presence of triethylenglycol-methacrylate results in effective polymer strucruration. The rate of photochemical processes is increased in presence of benzophenone. Sensitizing by Michler's ketone and by 4,4'-diazidoxalketone is little effective. The change of properties of chlorosulphonated polyethylene is determined by the amount of the reacted monomer.