

УДК 678.01:54:678.742

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО И ФОТОХИМИЧЕСКОГО СЩИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

*А. А. Качан, А. Г. Сирота, Г. В. Черняевский,
В. А. Шрубович*

Одним из наиболее эффективных методов модификации полиэтилена (ПЭ) с целью придания ему повышенной термостойкости, большей устойчивости к действию органических растворителей и других ценных для практики свойств является его радиационно-химическое сшивание [1].

В последнее время показано, что для спшивания ПЭ, а также других полиолефинов может быть использована энергия и УФ-света [2]. При этом в ряде случаев, применяя мощные ультрафиолетовые лампы, можно получить такой же эффект спшивания ПЭ, который достигается при помощи сложных и дорогостоящих источников ионизирующего излучения.

К сожалению, в литературе отсутствуют данные по сопоставлению особенностей радиационно-химического и фотохимического спшивания ПЭ. Отсутствие этих сведений затрудняет правильную оценку и выбор способа модификации различных изделий.

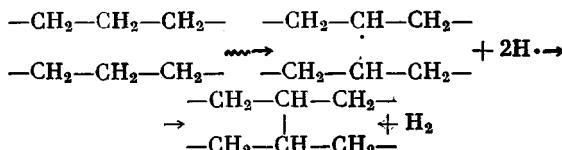
Цель настоящей работы — сопоставление процессов радиационно-химического и фотохимического спивания ПЭ.

В работе использовали нестабилизированные пленки из ПЭ высокого, низкого и среднего давлений, а также из сополимера этилена с 7% пропилена.

Радиационно-химическое сплавление производили на линейном ускорителе электронов с энергией 2,0 МэВ, а также на кобальтовой установке УК-70-000.

Источниками УФ-света в фотохимических опытах служили ртутно-кварцевые лампы ПРК-2, а также бактерицидные лампы БУВ-ЗОП, излучающие $\sim 80\%$ монохроматического света с $\lambda = 2537$ Å. Пленки облучали на воздухе, в атмосфере гелия и в вакууме.

Поскольку при спивании ПЭ происходит образование поперечных связей между макромолекулами, необходимой стадией реакции является отрыв атомов водорода от метиленовых групп с образованием макрорадикалов:



Уже на стадии образования макрорадикалов проявляются особенности действия квантов УФ-света и ионизирующего излучения.

В ПЭ имеются, главным образом, связи типа C—H и C—C, энергия которых составляет 4,28 и 3,44 эв, соответственно [3]. Наиболее интенсивными линиями излучения ртутно-кварцевых ламп в УФ-области спектра являются линии 2537; 3130 и 3650 Å с величинами квантов 4,88; 3,95 и 3,39 эв, соответственно. Отсюда следует, что при действии УФ-света с $\lambda = 2537$ или 3130 Å возможны разрывы обоих типов связей. Что

касается квантов УФ-света с $\lambda = 3650 \text{ \AA}$, то их энергия недостаточна для подобного эффекта.

Спектральная кривая поглощения ПЭ пленки, снятая нами на спектрофотометре СФ-4 без учета отражения и рассеяния света, представлена на рис. 1, из которого видно, что ПЭ пленка достаточно интенсивно поглощает свет с $\lambda < 2600 \text{ \AA}$. Поскольку полиметиленовые участки цепей ПЭ не поглощают в этой области УФ-спектра, принято считать, что поглощение света ПЭ обусловлено присутствием в нем карбонильных групп или двойных связей [4].

Облучение ПЭ УФ-светом вызывает сигнал спектра ЭПР. Спектр ЭПР облученного при 77° K ПЭ УФ-светом представляет собой наложение двух

кривых, отражающих образование преимущественно радикалов типа I и в меньшей степени — типа II [5].

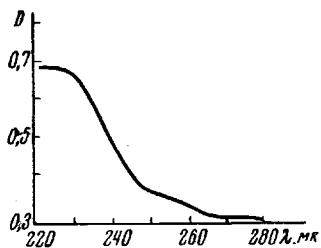


Рис. 1. Ультрафиолетовый спектр полизтиленовой пленки высокого давления (толщина 0,06 мм)

Рис. 1. Ультрафиолетовый спектр полизтиленовой пленки высокого давления (толщина 0,06 мм)

Отсюда следует, что энергия УФ-света прежде всего вызывает деструкцию основных цепей ПЭ, а процессы спшивания затруднены.

Совершенно иная картина наблюдается при радиационно-химическом воздействии на ПЭ. Величины квантов здесь намного превышают

энергию обычных химических связей. Радиация при этом может поглощаться в любых участках полимера и приводить к образованию значительно больших количеств макрорадикалов по сравнению с теми, что получаются при фотохимическом инициировании. Так, в работе [5] найдено, что на образование одного макрорадикала в ПЭ при 77° K требуется 110 эв энергии УФ-света, тогда как в случае ионизирующего излучения только 30 эв [6].

Кинетика образования макрорадикалов при облучении ПЭ УФ-светом приведена в работе [5], а ионизирующем излучением — в [7].

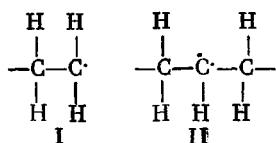
Под пучком ионизирующей радиации, однако, не только увеличивается количество радикалов в ПЭ, но меняется и их природа. При 77° K спектр ЭПР представляет собой синглет, которому соответствуют радикалы II, и практически не наблюдается сигналов, характерных для радикалов I [8].

Из приведенного сопоставления особенностей образования макрорадикалов в ПЭ при радиационно-химическом и фотохимическом процессах следует, что в первом случае спшивание ПЭ должно проходить намного эффективнее, чем во втором. Действительно, опыты показывают, что для получения трехмерной структуры в ПЭ требуется не менее 100 час. интенсивного облучения светом ртутно-кварцевых ламп, тогда как под пучком ионизирующего излучения реакция проходит значительно быстрее.

На рис. 2 и 3 приведены характеризующие процесс спшивания величины гель-фракции в ПЭ, полученные после экстракции в кипящем о-ксилоле, в зависимости от дозы и времени облучения ускоренными электронами.

Несмотря на большую эффективность радиационно-химического спшивания ПЭ по сравнению с фотохимическим, дозы облучения для получения 90—95% гель-фракции достаточно велики ($70—100 \text{ Mrad}$).

Были предприняты попытки повышения эффективности как фотохимического, так и радиационно-химического спшивания ПЭ. Для этого использовали добавки полифункциональных мономеров [9] и соединений, легко распадающихся под действием излучения на свободные радикалы



[2] или способных в возбужденном состоянии акцептировать атомы водорода ПЭ [10]. В присутствии подобных добавок удалось значительно снизить как дозу облучения при радиационно-химическом спивании, так и с достаточно высокой эффективностью осуществить фотохимическое модифицирование ПЭ. Если исключить сенсибилизацию радиационно-химического процесса закисью азота [10], то большинство веществ, способствующих снижению дозы радиационного облучения, являются полифункциональными мономерами, которые при этом выступают в роли спи-

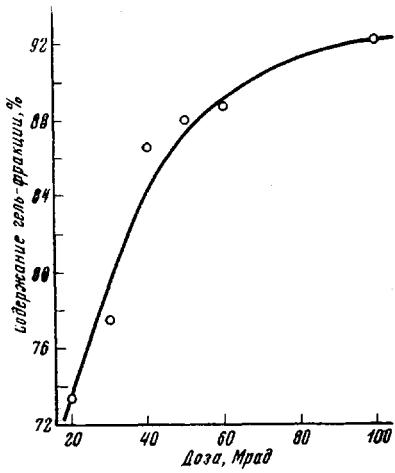


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции от дозы облучения ускоренными электронами полиэтилена высокого давления

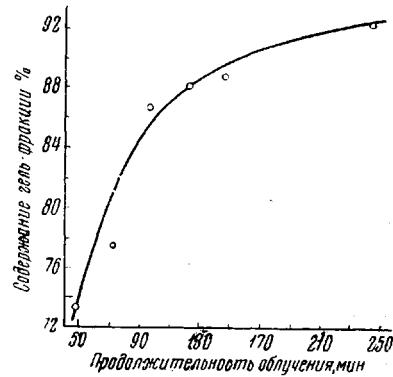
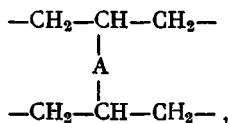


Рис. 3

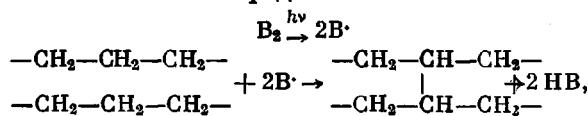
Рис. 3. Содержание гель-фракции в полиэтилене высокого давления в зависимости от продолжительности облучения ускоренными электронами; мощность дозы 0,41 Мрад/мин

вающих агентов, и поперечные связи между цепями образуются с их участием:



где А — спивающий бифункциональный мономер.

При фотохимическом спивании полиэтилена эффективными сенсибилизаторами являются такие соединения, как бензофенон и его производные [2], треххлористый фосфор [11] и др., которые под действием света легко распадаются на радикалы, способные акцептировать атомарный водород от макромолекул ПЭ. Основные этапы этого процесса и образования поперечных связей можно представить схемой:



где B_2 — молекула фотосенсибилизатора.

В присутствии таких фотосенсибилизаторов для спивания пленок из ПЭ до содержания гель-фракции 85—95% достаточно, в ряде случаев, облучение в течение 1—2 мин. УФ-лампами мощностью 15—30 вт. Следует отметить, что попытки применения этих сенсибилизаторов для ускорения радиационно-химического процесса были безуспешными. Okазалось, что в этом случае реакция не только не ускоряется, но, наоборот, может и ингибиrowаться (рис. 4, а).

Наблюдаемое ингибирирование процесса радиационно-химического спшивания ПЭ в работе [12] отнесено за счет рекомбинации образованных под пучком ионизирующего излучения макрорадикалов ПЭ с радикалами введенных добавок.

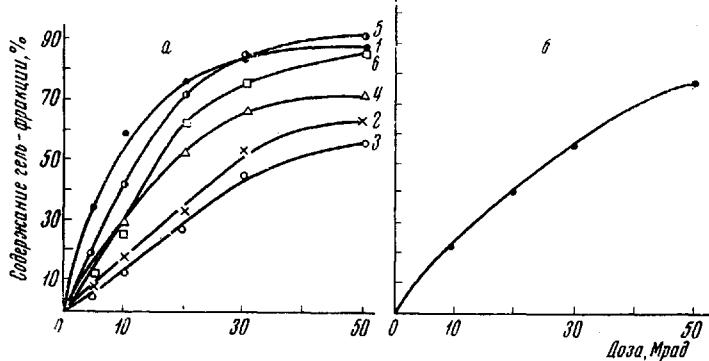


Рис. 4. Содержание гель-фракции в полиэтилене высокого давления в зависимости:

а — от дозы облучения γ -лучами Co^{60} в присутствии добавок: 1 — исходный полиэтилен; 2 — хлороформ; 3 — четыреххлористый углерод; 4 — бензофенон; 5 — тетрахлорэтан; 6 — треххлористый фосфор; б — в присутствии воздуха

Коренные отличия в механизме радиационно-химического и фотохимического спшивания ПЭ проявляются при проведении процессов на воздухе.

При облучении ПЭ пленки квантами высокой энергии в присутствии кислорода воздуха эффективность спшивания снижается (рис. 4, б), а материал сильно деструктируется из-за образования перекисных и гидроперекисных радикалов, а также вследствие разрывов связей в основных цепях полимера [13]. В связи с этим радиационно-химическое мо-

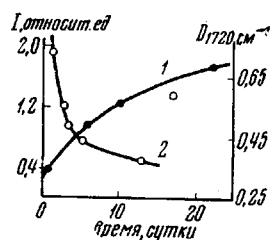


Рис. 5. Оптическая плотность полосы поглощения 1720 см^{-1} , доза 50 Mrad (1) и интенсивность сигнала ЭПР, доза 400 Mrad (2), в зависимости от времени после облучения ускоренными электронами пленки из сополимера этилена с 7% пропилена

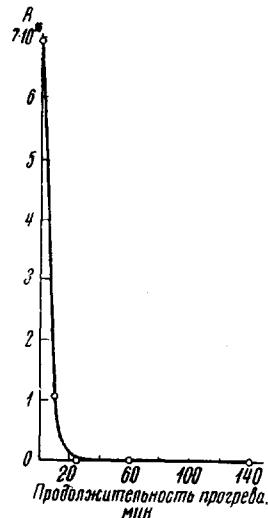


Рис. 6. Изменение содержания свободных радикалов в веществах (A) при прогреве (100°) после облучения ускоренными электронами (доза 40 Mrad) пленки из сополимера этилена с 7% пропилена (по данным О. К. Харитоновой, полученным методом ЭПР)

диффузирование тонких изделий из ПЭ, в которых кислород воздуха сравнительно легко диффундирует в аморфные области полимера, проводят

в инертной атмосфере. Однако и облученный в инертной среде ПЭ на воздухе может окисляться. Такой процесс происходит в результате взаимодействия присутствующих в облученном ПЭ «захваченных» макрорадикалов с кислородом воздуха. Медленное проникновение кислорода внутрь кристаллических образований обуславливает сравнительно продолжительное существование макрорадикалов ПЭ на воздухе; при этом окисление приводит к постепенному уменьшению концентрации макрорадикалов и одновременному увеличению числа карбонильных групп. Снижение интенсивности сигнала ЭПР и рост оптической плотности при частоте 1720 cm^{-1} , соответствующей колебанию групп $\text{C}=\text{O}$, в процессе

окисления макрорадикалов показано на рис. 5. Этот процесс, как видно из рис. 5, продолжается многие сутки.

Предотвращение деструкции радиационно-спицетого материала из-за окисления макрорадикалов может быть достигнуто термической обработкой, ведущей, как известно, к гибели радикалов (рис. 6). Продолжительность термообработки при этом тем меньше, чем выше температура.

Поскольку, как уже отмечалось выше, при действии УФ-света в ПЭ образуется сравнительно небольшое количество радикалов, фотохимическое спшивание его, в отличие от радиационно-химиче-

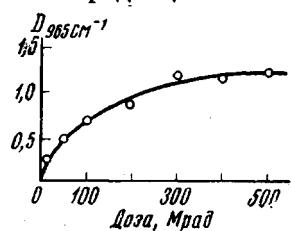


Рис. 7. Оптическая плотность полосы поглощения 965 cm^{-1} в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами пленки из сополимера этилена с 7% пропилена

ского, допускает проведение процесса на воздухе, когда уже не требуется следующая за спшиванием термическая обработка материала. Одним из следствий различных механизмов образования поперечных C—C-связей при радиационно-химическом и фотохимическом спшивании ПЭ является изменение количества и природы двойных связей в полимере, но в совершенно ином характере.

При действии ионизирующего излучения наблюдается увеличение содержания двойных связей. Основным типом образующихся непредельных группировок являются транс-виниленовые группы ($\text{R}-\text{HC}=\text{CH}-\text{R}'$), для которых характерна полоса поглощения 965 cm^{-1} в ИК-спектре (рис. 7). Количество непредельных группировок возрастает с увеличе-

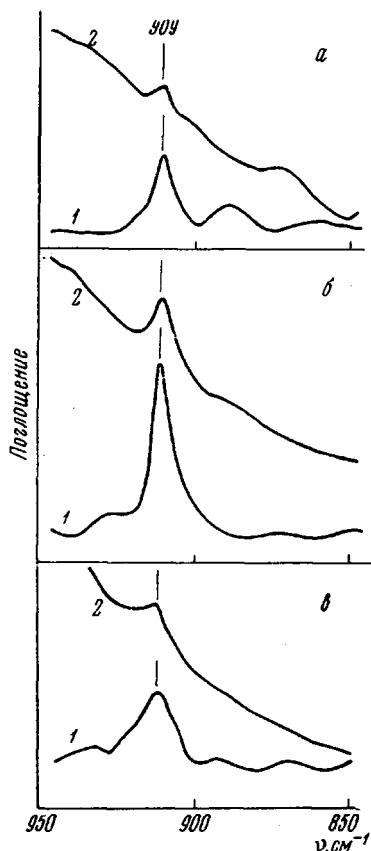


Рис. 8. ИК-спектры полиэтилена низкого (а), среднего (б) и высокого (в) давления:
1 — исходные пленки; 2 — пленки, спищиеся фотокимическим методом (сensiбилизатор PCl_3)

Сравнительная характеристика фотохимического и радиационно-химического методов спшивания полиолефинов

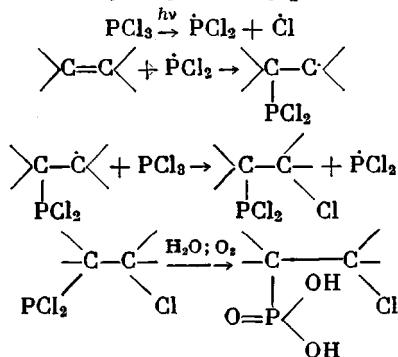
Показатели	Метод	
	фотохимический	радиационно-химический
Источники излучения	УФ-лампы	Электронные ускорители Co^{60}
Величина кванта энергии	До 5 эв	До 1–3 Мэв
Глубина действия излучения в полиолефиновых материалах	0,2 мм	Для γ -излучения с энергией 1,3 Мэв 300 мкм; для β -частиц с энергией 1,2 Мэв 6 мкм
Использование сенсибилизаторов (добавок)	Необходимо	Уменьшает дозу облучения
Виды сенсибилизаторов (добавок)	Кетоны, альдегиды, треххлористый фосфор и др.	Полифункциональные мономеры, закись азота, S_2Cl_2 и др.
Действие сенсибилизаторов	Поглощение энергии УФ-света, распад на радикалы, акцептируемое атомов Н макромолекул, образование цеперечных связей С–С между макроподцепями	В большинстве случаев являются спивающими агентами при активировании макромолекул излучением
Среда при облучении (без значительной деструкции)	Воздух или инертная среда	Инертная среда *
Виды полиолефинов, способных к спшиванию без значительной деструкции	Полиэтилен, полипропилен, полизобутилен, сополимеры этилена с высшими α -олефинами	Полиэтилен, сополимеры этилена с небольшим количеством высших α -олефинов
Пост-эффект	Отсутствует	Окисление захваченных макрорадикалов

* При умеренных интенсивностях.

ием поглощенной дозы облучения [14]. Повышение концентрации двойных связей сопровождается появлением окраски материала, переходящей с возрастанием дозы облучения в коричневую. Что касается полосы 909 см^{-1} , характерной для концевой ненасыщенности, то ее интенсивность при этом почти не изменяется [15]. Как показали опыты, фотосенсибилизированное треххлористым фосфором спшивание ПЭ сопровождается уменьшением интенсивности полосы с максимумом при 909 см^{-1} , что указывает на исчезновение ненасыщенных групп в макромолекулах.

На рис. 8 представлены ИК-спектры исходных и модифицированных в присутствии треххлористого фосфора пленок из ПЭ низкого, среднего и высокого давлений в области полосы 909 см^{-1} .

Из рис. 8 видно, что во всех случаях при спшивании полимеров наблюдается почти полное исчезновение этой полосы. Рассмотрение причин уменьшения содержания непредельных группировок, проведенное в [11], позволило предположить следующую схему реакции:



Сравнение методов фотохимического и радиационного спшивания ПЭ приведено в таблице.

Следует отметить, что имеется много общего между процессами радиационно-химического и фотохимического воздействия на ПЭ. Так, основные физико-механические характеристики конечных продуктов, модифицированных обоими способами, оказываются весьма близкими. В частности, и радиационно-химическое и фотохимическое спшивание приводят к существенному увеличению теплостойкости ПЭ. В обоих случаях модифицированные пленки из ПЭ высокого давления при 200° сохраняют сопротивление растяжению до 10—15 кГ/см², исходный же материал полностью теряет прочность уже при 100—105°. Сшивание тем и другим методом, естественно, сопровождается снижением относительного удлинения при разрыве. Степень кристалличности в обоих случаях существенно не изменяется.

Выводы

Из сравнительного рассмотрения спшивания ПЭ радиационно-химическим и фотохимическим методами следует, что для модифицированных тонких изделий из ПЭ или для спшивания только прилегающего к поверхности слоя в случае толстых материалов использование излучения УФ-света представляется более рациональным, поскольку стоимость аппаратуры в этом случае мала, полимер не деструктируется, и процесс можно проводить на воздухе.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
7 I 1967

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластических масс

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Charlesby, J. Polymer Sci., 11, 521, 1953; A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A241, 1227, 1957; A. Charlesby, A. S. Swallow, Rev. Phys. Chem., 10, 289, 1959; L. M. Epstein, J. Polymer Sci., 26, 229, 1957; E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powell, J. Polymer Sci., 32, 1295, 1957.
2. G. Oster, G. K. Oster, K. Moroson, J. Polymer Sci., 34, 671, 1959; A. Charlesby, C. S. Grace, F. B. Pilkington, Proc. Roy. Soc., A268, 205, 1962; G. Oster, J. Polymer Sci., 22, 185, 1956; H. Wilski, Kunststoffe, 52, 471, 1962; H. Wilski, Angew. Chem., 71, 612, 1959.
3. A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Pergamon, 1960, p. 19.
4. A. R. Burgess, Chem. Ind., 1952, 78.
5. B. Ranby, H. Joshida, J. Polymer Sci., C10, 263, 1966.
6. E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powell, J. Chem. Phys., 33, 395, 405, 1960.
7. M. B. Fallgater, M. Dole, J. Phys. Chem., 68, 1988, 1964; M. Dole, D. M. Bodily, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, preprint 103.
8. I. Auergbach, Polymer, 7, 283, 1966.
9. G. Odian, B. S. Bernstein, Nucleonics, 21, 80, 1965; G. Odian, B. S. Bernstein, J. Polymer Sci., A2, 2835, 1964; G. Odian, B. S. Bernstein, J. Polymer Sci., B2, 6819, 1964; З. С. Егорова, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Л. В. Митрофанова, Н. А. Соловьотова, А. П. Туманова, Э. Э. Финкель, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 285.
10. J. Okada, J. Phys. Chem., 68, 2120, 1964; В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Л. В. Митрофанова, Э. Э. Финкель, Высокомолек. соед., 7, 1319, 1965.
11. Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, А. А. Качан, Авт. свид. 191114, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 3, 92; А. А. Качан, Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., А9, 1076, 1967.
12. А. А. Качан, Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, Докл. АН УССР, 1967, № 7, 626.
13. R. Alexander, D. Toms, Radiation Res., 9, 509, 1958; R. Alexander, D. J. Toms, J. Polymer Sci., 22, 343, 1956; M. Mozisek, Plaste und Kautschuk, 10, 76, 1963; J. Rehner, J. Gilbert, Пат. США № 2936271, 1960; В. Л. Карпов, Ю. М. Малинский, Л. В. Митрофанова, С. Т. Синицын, Э. Э. Финкель, А. С. Фридман, С. М. Чернецов, Тр. Ташкентской конф. по мирному использованию атомной энергии, т. I, Изд-во АН УзССР, 1961, стр. 383.

14. А. Г. Сирота, А. Л. Гольденберг, П. А. Ильченко, Е. П. Рябиков,
Пласт. массы, 1966, № 8, 58.
15. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 224.
-

COMPARISON OF RADIATION AND PHOTOCHEMICAL CROSSLINKING OF POLYETHYLENE

A. A. Kachan, A. G. Strota, G. V. Chernyavskii, V. A. Shrubovich

Summary

Radiation and photochemical crosslinking of polyethylene have been compared. In most cases at photosensitized reaction light energy is used for production of the sensitizer radicals, accepting hydrogen atoms from the macromolecules and rising of the crosslinks, between the chains. At radiation induced reaction in most cases sensitizers act as crosslinking agents at activation of macromolecules with irradiation. For thin films photochemical way has some advantages to the radiation one that are simplicity and possibility of carrying the reaction in air without noticeable loss of the films quality.
