

**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ СПИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ОКСАЛИЛА**

*Д. А. Андрущенко, А. А. Качан, Г. В. Чернявский,
В. А. Шрубович*

Известно, что свойства пленок и нитей из полиэтилена (ПЭ) можно существенно улучшать путем спшивания их УФ-светом в присутствии некоторых сенсибилизаторов [1].

В качестве сенсибилизаторов процесса фотохимического спшивания применяют кетоны, хлорированные углеводороды, амины, сульфиды, полу-хлористую серу, треххлористый фосфор и т. д. Сшивание приводит к повышению термостойкости полимера, механической прочности, устойчивости его по отношению к растворителям и т. п.

Из довольно большого числа сенсибилизаторов только треххлористый фосфор может одновременно придавать спищим пленкам и нитям из полиэтилена (наряду с перечисленными выше свойствами) способность окрашиваться из водных растворов основными красителями и повышать их адгезионные характеристики к металлам.

Нами установлено, что подобный эффект наблюдается в том случае, если в качестве сенсибилизатора применять ароматические галоидангидриды и хлористый оксалил. В настоящей работе представлены результаты исследования процесса фотохимического спшивания пленок ПЭ в присутствии хлористого оксалила.

Для опытов использовали нестабилизированные пленки ПЭ высокого давления толщиной 80–90 мк; $M_n = 20\,000$. Хлористый оксалил [2], перегнанный на ректификационной колонке, вводили в пленку из паровой фазы в вакууме или при обычном давлении. За кинетикой сорбции следили по показаниям весов Мак-Бена. Использовали кварцевые спирали чувствительностью 0,71 мг/мм.

Источниками света служили ультрафиолетовые лампы ПРК-2 и БУВ-30П. Последняя излучает 80% света с $\lambda = 253,7 \text{ мкм}$. Лампы питали от стабилизатора напряжения С-3С. Расстояние от источников света до исследуемого образца — 2,5 см. Интенсивность света определяли по уранил-оксалатному актинометру. За процессом спшивания следили по количеству гель-фракции после двухчасового кипячения образцов в ксиоле.

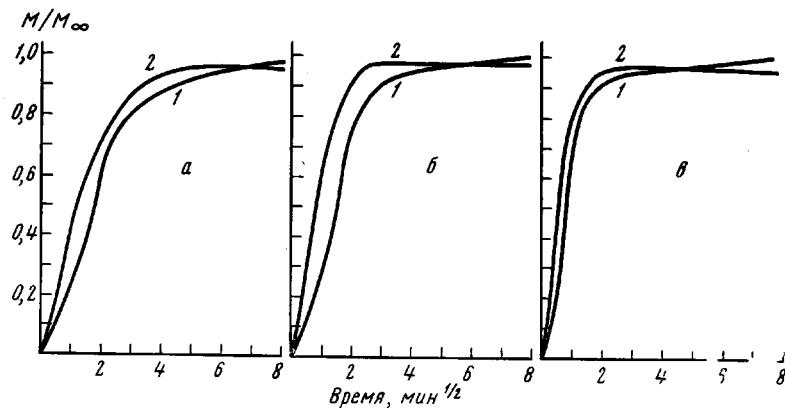


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции (1) и десорбции (2) $(COCl_2)_2$ на полиэтилене высокого давления при 20 (а): 35 (б) и 45° (в)

На рис. 1 представлены кинетические кривые сорбции и десорбции паров $COCl_2$ пленками ПЭ в координатах $M/M_\infty - t^{1/2}$, где M — количество сорбированного или десорбированного вещества за время t , а M_∞ — равновесное количество сорбированного вещества.

Ниже приведены коэффициенты диффузии и энергии активации, рассчитанные по методу [3].

$T, ^\circ C$	20	35	45
$D, 10^8, см^2/сек$	6,37	8,5	15,1
$E, ккал/моль$	-7,8		

Опыты показали, что значение M_∞ хлористого оксалила, сорбированного пленками ПЭ в вакууме и при обычном давлении, равно $\sim 5,5\%$ при 20° .

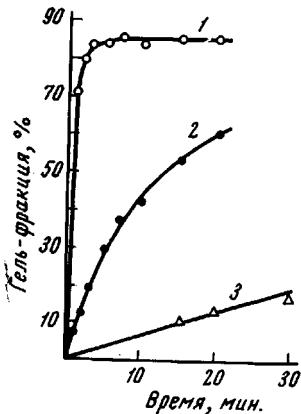


Рис. 2

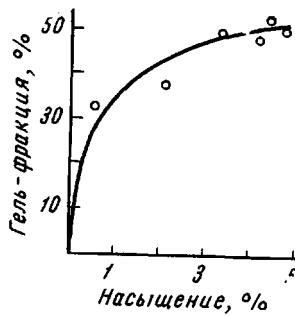


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость выхода гель-фракции от времени облучения лампами ПРК-2 (1) и БУВ-30П (2, 3). Интенсивность света ламп БУВ-30П $- 4,87 \cdot 10^{-9}$ (2) и $1,75 \cdot 10^{-9}$ $э/см^2 \cdot сек$ (3)

Рис. 3. Зависимость выхода гель-фракции от насыщения пленок ПЭ хлористым оксалилом

На рис. 2 приведены кинетические кривые выхода гель-фракции при фотосенсибилизированном хлористым оксалилом спивании пленок ПЭ.

Как видно из рис. 2 (кривая 1), в первые минуты облучения лампой ПРК-2 гель-фракция быстро растет и примерно за 5 мин. достигает своего предельного значения $\sim 86\%$. При облучении лампой БУВ-30П образование гель-фракции происходит более медленно (кривые 2 и 3). Для достижения максимального выхода гель-фракции необходимо присутствие в пленке 4—5% хлористого оксалила (рис. 3).

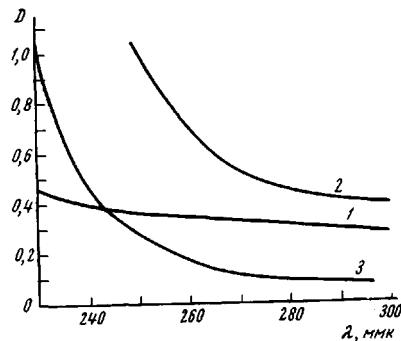


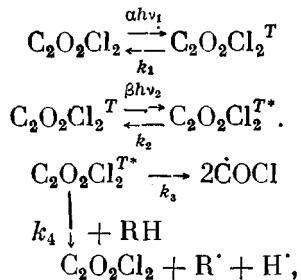
Рис. 4. УФ-спектры поглощения:

1 — исходная пленка ПЭ; 2 — пленка ПЭ, насыщенная хлористым оксалилом; 3 — раствор хлористого оксалила в гексане (для кривых 2 и 3 количество молекул хлористого оксалила одинаково)

УФ-спектры хлористого оксалила в гексане и сорбированного на пленке ПЭ представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что при сорбции хлористого оксалила пленками ПЭ происходит батохромный сдвиг полосы поглощения.

Кинетические кривые образования гель-фракции при разных интенсивностях света показаны на рис. 2.

Рассчитанный из начальных скоростей кривых 2 и 3 порядок реакций по интенсивности n из формулы $\lg \frac{w_1}{w_2} = n \lg \frac{I_1}{I_2}$, где w_1 и w_2 — скорости процесса спшивания при интенсивностях I_1 и I_2 , оказался равным 2, что указывает на двухквантовый механизм инициирования процесса спшивания. Исходя из полученных данных, можно предположить следующую формальную схему реакции:



где T и T^* — молекулы в триплетном и триплетновозбужденном состояниях.

Образование радикалов $\dot{\text{C}}\text{OCl}$ при фотолизе $(\text{COCl})_2$ отмечено в работах [4]. Радикалы $\dot{\text{C}}\text{OCl}$ акцептируют атомы водорода от макромолекулы ПЭ. Образование поперечных связей происходит в результате рекомбинации макрорадикалов. Кроме того, осуществляется также взаимодействие хлорформильных радикалов с макромолекулами и макрорадикалами ПЭ.

На ИК-спектре модифицированных пленок ПЭ имеется полоса поглощения в области 1720 см^{-1} , указывающая на присутствие карбонильных (карбоксильных) групп. Эти группы, очевидно, и обусловливают способность пленок ПЭ окрашиваться основными красителями. Исследования показали, что при 150° спитая пленка имеет прочность на разрыв $\sim 10 \text{ кГ/см}^2$.

Выходы

1. Изучена сорбция паров хлористого оксалила полиэтиленом высокого давления. Определены коэффициенты диффузии и энергия активации процесса.

2. Установлено, что хлористый оксалил является активным сенсибилизатором фотохимического спшивания полиэтилена. Получены кинетические данные о процессе.

3. Показано, что скорость образования гель-фракции пропорциональна квадрату интенсивности света, что указывает на двухфотонный механизм процесса.

4. Модифицированные полиэтиленовые пленки обладают повышенной термостойкостью и хорошо окрашиваются основными красителями.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Wilski, Angew. Chem., **71**, 612, 1959; G. Oster, G. K. Oster, H. Moroson, J. Polymer Sci., **34**, 671, 1959; G. Oster, J. Polymer Sci., **B2**, 1181, 1964; H. Wilski, Kunststoffe, **52**, 471, 1962; Пат. ФРГ 1167018; РЖХим., 1966, 803811; А. А. Качан, Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., **5**, 1076, 1967.
2. H. Staudinger, Ber. **41**, 3563, 1908.
3. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., **6**, 1763, 1964.
4. M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 329, 1942; M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 454, 1940.