

## ФОТОХИМИЧЕСКОЕ СПИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ БИНАРНЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

*A. A. Качан, Г. В. Черняевский, В. А. Шрубович,  
Л. Н. Шаровольская*

Фотохимическое спивание полиэтилена (ПЭ) обычно осуществляют в присутствии сенсибилизаторов. Ими являются, в частности, хлорированные углеводороды ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и др.), которые достаточно хорошо инициируют процесс только при облучении светом в области длин волн короче  $253,7 \text{ мкм}$ . Представляло интерес повысить эффективность спивания ПЭ хлорированными углеводородами в более длинноволновой области спектра. С этой целью мы использовали известный процесс фотосенсибилизированного ( $\lambda = 253,7 \text{ мкм}$ ) бензолом распада  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  [1].

Для исследования была взята нестабилизированная пленка полиэтилена (ПЭП) высокого давления; толщина ПЭП  $\sim 90 \text{ мкм}$ , средневесовой молекулярный вес ПЭ 20 000. Использовали очищенные  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  [2] и бензол марки ч.д.а., перегнанный над натрием.

Введение бензола,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  в ПЭП производили из раствора при  $20^\circ$ . Смесь сенсибилизаторов брали в объемном отношении 1 : 1. Сорбцию контролировали весом.

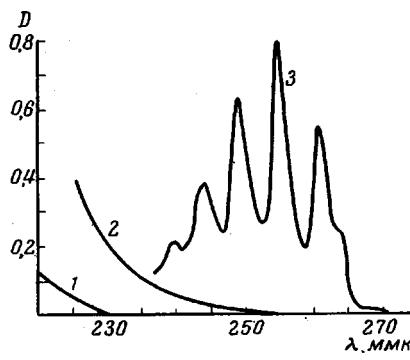


Рис. 1

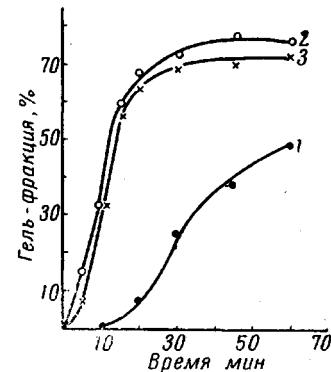


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры поглощения  $\text{CHCl}_3$  (1),  $\text{CCl}_4$  (2) и бензола (3), сорбированных на ПЭП

Рис. 2. Зависимость выхода гель-фракции от времени облучения ПЭП, содержащих добавки  $\text{CCl}_4$  (1),  $\text{CCl}_4$ +бензол (2) и  $\text{CHCl}_3$ +бензол (3). Температура  $23 \pm 2^\circ$

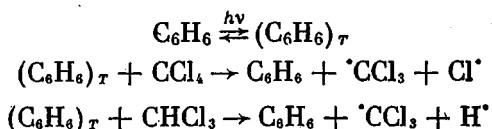
вым методом. Количество бензола в ПЭП определяли спектрофотометрически при  $\lambda = 255 \text{ мкм}$ . Концентрация компонентов в пленке за 5 мин. сорбции из смеси  $\text{CHCl}_3$ +бензол составляла 7 и 8%, а из  $\text{CCl}_4$ +бензол — 8 и 8% соответственно.

Для предотвращения десорбции бензола,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  образцы во время облучения зажимали между кварцевыми стеклами. Облучение проводили двумя лампами типа БУВ-30П (излучают  $\sim 8\%$  света с  $\lambda = 253,7 \text{ мкм}$ ), расположеннымими на расстоянии 5 см с обеих сторон от образца. Интенсивность света контролировали уранилоксалатным актинометром. Ультрафиолетовые спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А без учета отраженного и рассеянного света. Процесс спивания определяли по образованию гель-фракции [3].

На рис. 1 представлены УФ-спектры  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и бензола, сорбированных ПЭП. Спектры ПЭП, содержащих бензол и  $\text{CCl}_4$ , а также бензол и  $\text{CHCl}_3$ , представляли собой аддитивное наложение полос двух компонентов.

При облучении ПЭП, сорбировавших бензол и  $\text{CHCl}_3$  или бензол и  $\text{CCl}_4$ , происходит эффективное сшивание полимера (рис. 2). Сами бензол или  $\text{CHCl}_3$  не сенсибилизировали к  $\lambda = 253,7 \text{ мкм}$  процесс образования сетчатой структуры в ПЭ. В присутствии  $\text{CCl}_4$  реакция проходила, но ее скорость была значительно меньшей, чем в случае одновременного содержания в ПЭП  $\text{CCl}_4$  и бензола. Порядок реакции по интенсивности света, определенный в опытах с  $I_1 = 3,0 \cdot 10^{15}$  и  $I_2 = 0,8 \cdot 10^{15} \text{ кв/сек}$  во всех случаях был равен 0,5, что свидетельствует об одноквантовом механизме инициирования процесса.

Полученные данные позволяют предположить, что роль бензола заключается в фотосенсибилизации реакции распада  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$ . Основываясь на данных работы [1], процессы фотосенсибилизированного бензолом распада  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  можно представить схемой



Радикалы  $\text{CCl}_3^\cdot$ ,  $\text{Cl}^\cdot$  или  $\text{H}^\cdot$  акцептируют атомы водорода от метиленовых групп макромолекул ПЭ. Рекомбинация последних приводит к образованию поперечных связей в полимере.

### Выходы

Показано, что в присутствии бинарных сенсибилизаторов ( $\text{CCl}_4$  + бензол и  $\text{CHCl}_3$  + бензол) происходит смещение в длинноволновую область излучения процесса, вызывающего структурирование пленок полиэтилена высокого давления.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
26 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Unger, G. P. Semeluk, Canad. J. Chem., 44, 1427, 1966; G. U. Oster, H. P. Kallmann, Nature, 194, 1033, 1962.
2. А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 393.
3. А. А. Качан, Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., A9, 1076, 1967.

УДК 66.095.264:541.64

### ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ЭМУЛЬСИИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ БРОМИСТЫМ 1-ОКТАДЕЦИЛАМИДОМ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*В. А. Вильшанский, А. И. Юрченко, И. Н. Кирченко*

Процессы полимеризации в эмульсиях с применением эмульгаторов класса замещенных бромистого 1-алкилпиридиния исследованы в работах [1—4]. Особенностью данных эмульгаторов является их способность активировать распад гидроперекиси кумола и сосредоточивать инициирование в зоне адсорбционных слоев.