

УДК 541.64:547.413

ОСОБЕННОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СПИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА

*М. Д. Пукшанский, Л. И. Зюзина, С. И. Хайкин,
А. Г. Сирота, А. А. Качан, А. Л. Гольденберг*

Одной из наиболее эффективных сенсибилизирующих добавок при фотокомпьютерном спивании полиэтилена (ПЭ) является тетрахлорэтан (ТХЭ) [1, 2]. Однако подробные сведения об этом процессе в литературе отсутствуют.

В данной работе изучали фотолиз ТХЭ и ПЭ и результатирующие изменения структуры и свойств ПЭ.

Методика эксперимента

Использовали пленки толщиной 65–70 мк из нестабилизированного ПЭ высокодавления с характеристической вязкостью в декалине при 135°, равной 1,2 дл/г. ТХЭ (фракция с т. кип. 120,5–121°) вводили в пленку из паровой фазы на воздухе при атмосферном давлении. Источником УФ-излучения служила лампа типа БУВ-30П ($\lambda = 253,7 \text{ мкм}$). Питание лампы осуществляли через феррорезонансный стабилизатор напряжения.

Содержащую ТХЭ-пленку помешали между кварцевыми пластинами и облучали при комнатной температуре на расстоянии 2 см от лампы. Интенсивность света контролировали ферриоксалатным актинометром [3]. Степень спивания полимера оценивали по содержанию нерастворившейся в течение 4 час. в кипячим о-ксилоле части полимера (гель-фракции). Для предотвращения деструкции спищего полимера при определении содержания гель-фракции в о-ксилол добавляли термостабилизатор (ди-*β*-нафтил-*n*-фенилендиамин) в количестве 0,1 вес. %.

ИК-спектры получали на спектрометре «Хильгер Н-800», УФ-спектры — на спектрофотометрах «Хитачи EPS-3T» и СФ-4.

Результаты и их обсуждение

Под действием УФ-света ТХЭ в пленке ПЭ подвергается фотолизу, скорость которого может быть измерена при наблюдении за уменьшением поглощения в УФ-области. Подчинение закону ЛамBERTA — Бера сохраняется при насыщении пленки ТХЭ до концентрации 15 вес. %.

Из рис. 1, а видно, что отклонения от закона Вант-Гоффа

$$D_0 + \lg(1 - 10^{-D_0}) - D - \lg(1 - 10^{-D}) = KI_{\text{от}},$$

где $I_{\text{от}}$ — интенсивность облучения, t — продолжительность облучения, D_0 — оптическая плотность исходного вещества, D — оптическая плотность вещества, облученного в течение времени t , K — коэффициент пропорциональности, при облучении ТХЭ в пленке ПЭ (кривая 1), а также в *n*-гексане (кривая 2) незначительны на начальной стадии фотолиза и становятся все заметнее с увеличением продолжительности облучения. Такой ход фотолиза, очевидно, связан с накоплением продуктов разложения ТХЭ, подобно тому как это наблюдалось в работах [4–6], где проводили фотокомпьютерное спивание пленки ПЭ в присутствии бензофенона.

Измерение D проводили при длине волны 253,7 мкм. Это позволило оценить квантовый выход разложения ТХЭ в пленке ПЭ, который оказался равным 0,43 в *n*-гексане — 0,72.

Количество разложенной под действием УФ-света добавки определяет эффективность спшивания полимера [2, 4, 5]. Поэтому представляло интерес сопоставить скорость фотолиза ТХЭ в пленке ПЭ со скоростью образования поперечных связей.

Число поперечных связей оценивали по формуле [7] $\gamma = 1 / (s + \bar{\gamma}s)$, где γ — число поперечных связей, приходящихся на макромолекулу (средний индекс спшивания), s — доля растворимой части (золь-фракции) в сплитом полимере.

Симметричность хода кривой 1 (рис. 1, а) и кривой зависимости накопления поперечных связей в содержащем ТХЭ ПЭ от продолжительности облучения (рис. 1, б) подтверждает предположение о поглощении части УФ-света продуктами разложения ТХЭ.

Для идентификации продуктов фотолиза снимали ИК-спектры содержащей ТХЭ пленки ПЭ до облучения (рис. 2, а) и после облучения (рис. 2, б) УФ-светом. Как видно из рис. 2, б, ИК-спектр пленки, содержащей ТХЭ, после облучения содержит ряд новых полос поглощения, в то время как интенсивность полос, соответствующих поглощению ТХЭ, уменьшается.

Из сопоставления ИК-спектров, представленных на рис. 2, легко видеть, что при фотолизе ТХЭ в пленке ПЭ образуется трихлорэтилен. Кроме того, для спектра пленки, содержащей ТХЭ, после облучения и для спектра пленки, содержащей C_2Cl_3H , наблюдаются одинаковые полосы поглощения валентных колебаний группы C—H ($\sim 3100\text{ cm}^{-1}$) и колебаний группы C=C ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$).

Сравнение УФ-спектров C_2Cl_3H и ТХЭ (рис. 3) показывает, что поглощение C_2Cl_3H в УФ-области смещено по сравнению с поглощением ТХЭ в более коротковолновую область. Этим объясняется уменьшение поглощения в УФ-области при облучении пленки ПЭ, содержащей ТХЭ, и отклонение от линейности при длительной экспозиции.

Изменения структуры ПЭ, подвергнутого фотохимическому воздействию, описаны в ряде работ [6, 8, 9]. Увеличение содержания транс-виниленовых и кислородсодержащих групп наблюдалось при УФ-облучении ПЭ, содержащего бензофенон [6, 8]. Однако, согласно данным [6], эти изменения в структуре ПЭ незначительны и сопоставимы с действием УФ-света в отсутствие сенсибилизатора. Напротив, в присутствии ТХЭ УФ-облучение ПЭ сопровождается образованием значительного количества ненасыщенных (главным образом транс-винилевого типа) и кислородсодержащих групп (табл. 1).

Представляло интерес выяснить распределение образовавшихся в фотохимическом процессе ненасыщенных групп между аморфными и кристал-

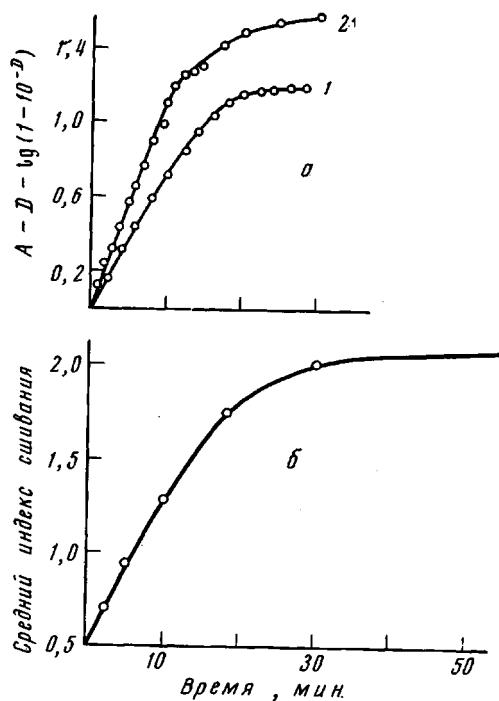


Рис. 1. Кинетические кривые фотолиза ТХЭ (а) и накопления поперечных связей в пленке ПЭ (б); фотолиз ТХЭ в пленке ПЭ: концентрация ТХЭ 7 вес.%; интенсивность УФ-света $6,5 \cdot 10^{15}$ квант/сек. \cdot см 2 ; $A = 1,14$ (1); фотолиз C_2Cl_3H в *n*-гексане: концентрация ТХЭ 0,035 об.%; интенсивность УФ-света $6,5 \cdot 10^{15}$ квант/сек. \cdot см 2 ; $A = 1,28$ (2)

лическими областями полимера. С этой целью спиртовые фотохимическим способом образцы пленок обрабатывали парами треххлористого фосфора. Такая обработка, как было показано ранее [10], приводит к уменьшению содержания двойных связей в ПЭ. Известно также, что взаимодействие

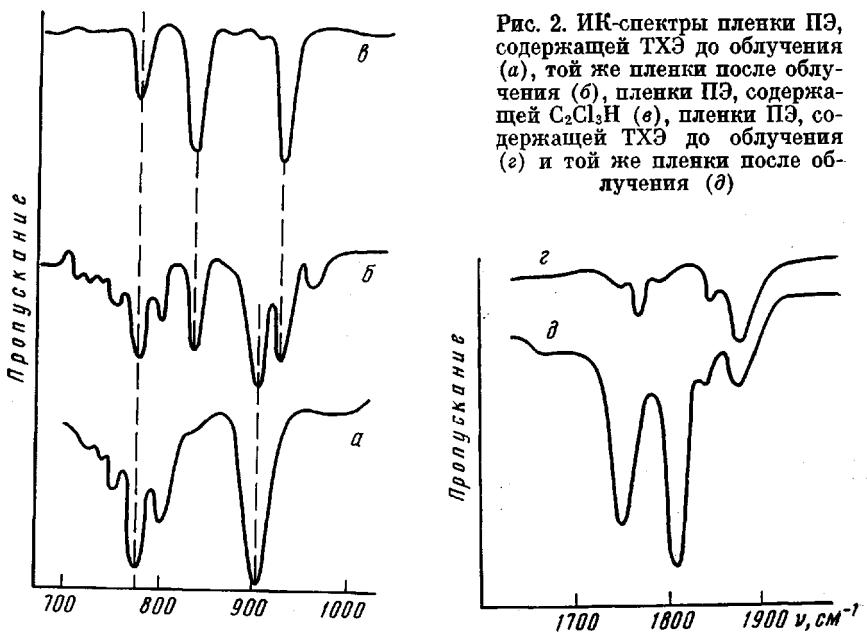


Рис. 2. ИК-спектры пленки ПЭ, содержащей ТХЭ до облучения (a), той же пленки после облучения (b), пленки ПЭ, содержащей C_2Cl_3H (c), пленки ПЭ, содержащей ТХЭ до облучения (d) и той же пленки после облучения (e)

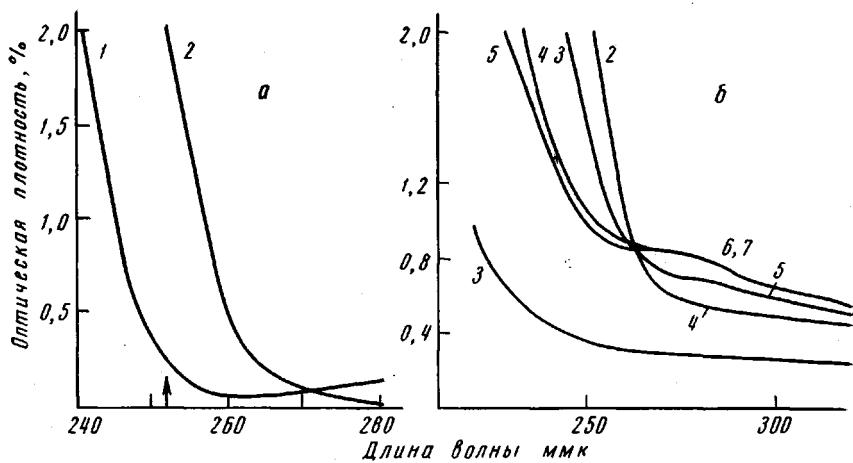


Рис. 3. УФ-спектры:

a — раствора C_2Cl_3H в π -гексане ($c = 0.05$ об. %) (1), раствора ТХЭ в π -гексане ($c = 0.05$ об. %) (2); б — исходной пленки ПЭ (3), пленки, насыщенной ТХЭ (концентрация 15 вес. %) (4), после облучения в течение 5 мин. (5) и 40 мин. (6), пленки, освобожденной от ТХЭ и продуктов его разложения (7)

паров PCl_3 с ПЭ при комнатной температуре осуществляется преимущественно в аморфных областях полимера [11]. Поэтому естественно ожидать, что в результате реакции с PCl_3 будут исчезать ненасыщенные группы, расположенные в аморфных областях. Как видно из данных табл. 2, обработка парами PCl_3 пленок ПЭ, облученных УФ-светом в присутствии ТХЭ, приводит к полному исчезновению двойных связей, что указывает на их

Таблица 1

Образование ненасыщенных групп *транс*-винилевого типа и кислородсодержащих групп в расчете на 1000 углеродных атомов в ПЭ при его облучении УФ-светом в присутствии ТХЭ

Продолжительность облучения, мин.	Концентрация ТХЭ в пленке ПЭ, вес. %							
	0		2,0		4,5		8,5	
	RCH=CHR'	>C=O	RCH=CHR'	>C=O	RCH=CHR'	>C=O	RCH=CHR'	>C=O
0	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
2	0,03	0,03	0,06	0,06	0,10	0,07	0,07	0,10
10	0,04	0,03	0,23	0,20	0,31	0,22	0,39	0,26
30	0,05	0,04	0,32	0,24	0,54	0,30	0,63	0,30
60	0,08	0,05	0,35	0,30	0,67	0,50	0,96	0,93

Таблица 2

Изменение содержания ненасыщенных групп в обработанных PCl_3 пленках ПЭ, спищих фотохимическим способом и под действием ускоренных электронов

Способ спищения полимера	Продолжительность обработки, PCl_3 , мин.	Число групп >C=C< на 1000 атомов С	Содержание ненасыщенных групп, %		
			винильных	винилиденовых	транс-виналиновых
Облучение пленки ПЭ УФ-светом в присутствии ТХЭ; содержание гель-фракции 85%	0 5 30	1,08 0,52 0	10 17 0	21 29 0	69 54 0
Облучение пленки ПЭ ускоренными электронами*; содержание гель-фракции 83%	0 10 60	0,73 0,30 0,26	8 0 0	12 13 0	80 87 100

* Поглощенная доза состояла из 25 Мрад, энергия электронов — 2 МэВ.

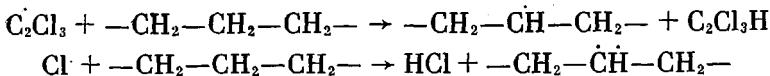
расположение в аморфных областях полимера. Для сравнения в этой же таблице приводятся сведения об изменении содержания ненасыщенных групп после обработки парами PCl_3 пленок ПЭ, подвергнутых действию ускоренных электронов. В этом случае ненасыщенные группы в ПЭ исчезают неполностью. Следовательно, эти группы содержатся и в аморфных, и в кристаллических областях. Этот последний результат согласуется с данными работы [12].

Отметим, что изменения в структуре облученного ПЭ приводят к уменьшению его прозрачности в области длин волн короче 260 мк по сравнению с исходным полимером (рис. 3, б). Это оказывает дополнительное влияние на скорости фотолиза ТХЭ и образование поперечных связей.

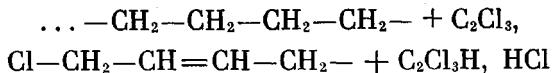
При облучении ТХЭ УФ-светом образуется фосген [13]. Это видно из ИК-спектра, облученного ТХЭ, представленного на рис. 2: полоса поглощения 1810 см^{-1} обусловлена колебаниями группы C=O [14]. Наличие фосгена доказывалось также по образованию $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CO}$ и выделению HCl при реакции облученного ТХЭ с анилином.

На основании данных по фотолизу ТХЭ и данных по изменению структуры пленки ПЭ взаимодействие между ТХЭ и ПЭ под действием УФ-света можно представить следующим образом:

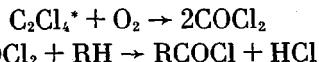




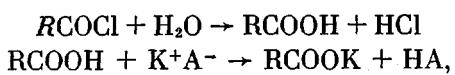
с дальнейшей рекомбинацией макрорадикалов. Наряду с этим



Кроме этих реакций, в присутствии кислорода происходит взаимодействие ПЭ с образовавшимся фостеном



В результате взаимодействия COCl_2 с ПЭ последний приобретает способность окрашиваться водными растворами основных красителей. По-видимому, в этом случае происходят следующие реакции:



где K^+ — катион основного красителя.

Рис. 4. Зависимость краевого угла смачивания водой от содержания групп $\text{C}=\text{O}$ в пленке ПЭ

Пленка, насыщенная ТХЭ, но необлученная УФ-светом, способностью к окрашиванию не обладает.

Кислородсодержащие группы обработанного фотохимическим способом ПЭ обусловливают также его повышенную смачиваемость водой (рис. 4).

Выводы

1. Исследовано фотохимическое спшивание пленок из полиэтилена (ПЭ) высокого давления в присутствии тетрахлорэтана (ТХЭ). Показано, что наблюдаемые отклонения от закона Вант-Гоффа при фотолизе связаны с поглощением части УФ-света продуктами разложения ТХЭ. Основным продуктом фотолиза ТХЭ в ПЭ является $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$. Квантовый выход разложения ТХЭ равен: в ПЭ — 0,43, в *n*-гексане — 0,72.

2. Предложена схема взаимодействия ТХЭ с ПЭ под влиянием УФ-света.

3. В результате взаимодействия ПЭ с фосгеном, образующимся при фотолизе ТХЭ в присутствии воздуха, в полимере значительно увеличивается количество кислородсодержащих групп.

4. Пленки ПЭ, содержащие ТХЭ и подвергнутые УФ-облучению в присутствии воздуха, способны окрашиваться основными красителями и обладают повышенной смачиваемостью.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
11 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Wilski. Kolloid-Z., 188, 4, 1963.
2. A. A. Кацан, Г. В. Чернявский, В. А. Шубович, Высокомолек. соед., Б9, 43, 1967.
3. C. A. Parker, Proc. Roy. Soc., A22, 104, 1953.
4. Цянь Бао-гуи, Цянь Бин-чжэн, Ляо Юй-чженъ, Лян Ин-ю, Ван Ся-юй, Фань Чуй-чань, Scientia Sinica, 11, 1513, 1962.

5. G. Oster, G. K. Oster, H. Mогосон, J. Polymer Sci., **34**, 671, 1959.
 6. Ляи Ян-цю, Ван Ся-юй, Фань Чуй-чай, Цзяи Бин-чжан, Цянь Бао-гун, Scientia Sinica, **11**, 903, 1962.
 7. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 145.
 8. A. Charlesby, C. S. Grace, F. B. Pilkington, Proc. Roy. Soc., **A268**, 205, 1962.
 9. Д. А. Андрушенко, А. А. Качан, Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., **B11**, 500, 1969.
 10. М. Д. Пукшанский, А. Г. Сирота, А. А. Качан, Е. П. Рябиков, С. С. Хилькис, И. С. Берова, В. М. Копылов, Л. И. Зюзина, Пласт. массы, 1970, № 5, 50.
 11. Г. Ф. Каркозова, С. Г. Любецкий, Л. И. Зюзина, А. Л. Гольденберг, А. Г. Сирота, Пласт. массы, 1970, № 5, 33.
 12. E. T. Lawton, T. S. Balwit, R. S. Powell, J. Polymer Sci., **32**, 257, 1958.
 13. A. E. Nyström, Acta med. scand., **132**, 219, 1948.
 14. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 179.
-

PECULIARITIES OF PHOTOCHEMICAL CROSS-LINKING OF POLYETHYLENE IN THE PRESENCE OF TETRACHLOROETHYLENE

*M. D. Pukshanskti, L. I. Zyuzina, S. I. Khaikin, A. G. Sirota,
A. A. Kachan, A. L. Gol'denberg*

Summary

Some peculiarities of photochemical cross-linking of polyethylene (PE) in the presence of tetrachloroethylene (TCE) have been studied. The deviations from the Van't Hoff law observed during photolysis of TCE in PE are due to absorption of a part of UV-light by the decomposition products of the sensitizer. The main photolysis product of TCE in PE is trichloroethylene. On the basis of the data on the photolysis of TCE and on the structural change of PE, a scheme of interaction of TCE with PE under UV-irradiation is suggested. When TCE is irradiated in air, phosgene is formed, which interacts with PE with the result that a considerable amount of oxygen-containing groups is formed in the latter. A PE film irradiated with UV-light in air in the presence of TCE can be colored by basic dyes and has an increased wettability with respect to water.
