ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 2

УДК 541(64+14)

# ФОТОРАДИАЦИОННОЕ СШИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Василенко В. В., Клиншонт Э. Р., Милинчук В. К.*

Методами ЭПР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и определением гель-фракции исследованы процессы сшивания ПЭ при комбинированном воздействии ионизирующего излучения и УФ-света. Эффективность сшивания ПЭ при 300° К увеличивается в 5 раз при одновременном и в 1,3 раза при последовательном действии ионизирующего излучения и УФ-света. Одновременно с этим увеличивается выход водорода и *транс*-виниленовой ненасыщенности. Так, при последовательном действии γ-излучения и УФ-света при 77° К наблюдается увеличение гель-фракции в ~2,5 раза, водорода в ~14 раз и *транс*-виниленовых двойных связей в ~23 раза. Образование этих продуктов в ходе фотолиза связано с протеканием фоторадикальных цепных реакций, стадией продолжения которых является реакция фотосенсибилизированного алкильными радикалами разрыва связи С—Н соседних макромолекул полимера.

В большинстве полимеров при фоторадиационном воздействии (т. е. при комбинированном облучении веществ ионизирующим излучением и светом [1]) наблюдается увеличение радиационно-химического выхода парамагнитных центров (ПМЦ) [2, 3]. Очевидно, что величина радиационно-химического выхода ПМЦ не может полностью охарактеризовать процессы, протекающие в полимерах при фоторадиационном воздействии. Целесообразно исследовать изменение физико-химических свойств полимеров. Особый интерес представляют полимеры, для которых не наблюдается фоторадиационный эффект на стадии образования свободных радикалов.

В настоящей работе исследован процесс фоторадиационного сшивания ПЭ, для которого наблюдается равенство радиационно-химических выходов свободных радикалов как при действии ионизирующего излучения, так и при комбинированном действии γ-излучения и света [3].

Исследовали образцы ПЭ низкой (ПЭНП) и высокой плотности (ПЭВП) в виде пленок толщиной 100—200 *мкм*, которые помещали в кварцевые ампулы и после вакуумирования (остаточное давление $10^{-4}$ *тор*) заполняли гелием высокой чистоты. Облучение проводили на γ-источнике $Co^{60}$ с интенсивностью ~500 *рад/сек* при 300 и 77° К. В качестве источника света использовали ртутную лампу ДРТ-1000. Расстояние от центра лампы до образца составляло 20 *см*. Содержание гель-фракции определяли экстрагированием ПЭ кипящим ксилолом в течение 20 час. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа «Рубин» при 77° К. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-29. Содержание водорода определяли на масс-спектрометре МХ-1302.

На рис. 1 приведена зависимость содержания гель-фракции в образце ПЭВП от поглощенной дозы при облучении только γ-излучением (кривая *1*), при последовательном (кривая *2*) и одновременном (кривая *3*) действии УФ-света. Видно, что при одновременном и последовательном действии ионизирующего излучения и света доза гель-образования снижается в ~5 и 1,3 раза соответственно. При последовательном воздействии двух видов излучений увеличение гель-фракции по сравнению с γ-облучением незначительно. При одновременном же действии ионизирующего излучения и УФ-света ход кривой гель-фракция — доза (кривая *3*) существенно изменяется. При этом радиационно-химический выход сшивания, рассчи-

танный без учета поглощения света образцом, в 5 раз больше радиационно-химического выхода сшивания в темновых условиях.

В ПЭНП при фоторадиационном воздействии наблюдается аналогичное изменение дозы гель-образования и эффективности сшивания.

Облучение ПЭ светом через ряд граничных светофильтров показало, что спектр действия фоточувствительных частиц, ответственных за увеличение эффективности сшивания, лежит в области 200—250 *нм*.

Увеличение гель-фракции ПЭ при комбинированном действии ионизирующего излучения и света может быть обусловлено фотохимическими реакциями ионов и стабилизированных электронов, свободных радикалов и стабильных продуктов радиолиза (сопряженных двойных связей и кислородсодержащих групп). Стационарная концентрация короткоживущих продуктов радиолиза (ионов, ион-радикалов, стабилизированных электронов) при комнатной температуре мала. Поэтому их фотохимические реакции не могут существенно повлиять на образование гель-фракции. Стабильные продукты радиолиза накапливаются пропорционально поглощенной дозе, и поэтому прирост гель-фракции за счет фотохимических реакций этих продуктов также должен линейно возрастать с дозой при последовательном облучении светом, что экспериментально не наблюдается. Кроме того, о малом вкладе фотохимических реакций стабильных продуктов радиолиза в образование гель-фракции свидетельствует тот факт, что исходный ПЭ, который содержит двойные и сопряженные двойные связи и кислородсодержащие группы, не сшивается при облучении УФ-светом. Поэтому можно полагать, что за прирост гель-фракции ответственны, в основном, фотохимические реакции макрорадикалов алкильного типа, полоса поглощения которых $\lambda_{макс}=215$ *нм* [4] лежит в области спектра действия.

Известно, что алкильные радикалы под действием света могут изомеризоваться, вступать в реакции замещения или диссоциации [5, 6]. Эти фотохимические реакции могут приводить к рекомбинации макрорадикалов и, следовательно, сшиванию полимера. Так как в ходе этих реакций концентрация свободных радикалов может только уменьшаться, то увеличение плотности сшивания не может превысить половину исходной концентрации радикалов. Поэтому наблюдаемое на опыте многократное увеличение радиационного выхода сшивания не может быть обусловлено рассмотренными реакциями.

Для объяснения экспериментальных данных по фоторадиационному сшиванию ПЭ необходимо предположить, что под действием света алкильные радикалы вступают в реакции, приводящие к образованию сшивок при неизменной концентрации свободных радикалов.

Представляется вероятным, что алкильные радикалы являются фотосенсибилизаторами разрыва связи С—Н макромолекул полимера. При возбуждении светом $h\nu$ алкильного радикала изменяется конфигурация орбитали неспаренного электрона, и вследствие этого увеличивается вероятность взаимодействия радикала с окружением. При этом перекрывание орбитали возбужденного алкильного радикала с *s*-орбиталью атома водорода соседней макромолекулы может привести к образованию кратковременной связи, через которую передается энергия, приводящая к разрыву связи С—Н

$$\dot{R}_1 \xrightarrow{h\nu} \dot{R}_1^* \qquad (1)$$

$$\dot{R}_1^* + HR_2 \rightarrow \boxed{R_1\text{--}H\text{--}R_2} \rightarrow \dot{R}_1 + \dot{R}_2 + H \qquad (2)$$

Такой механизм обычно рассматривается в фотосенсибилизированных ртутью реакциях разложения алканов [7].

Тепловой эффект реакции (2) составляет ~1,8 *эв*. Эту энергию в основном уносит атом водорода, как самый легкий из продуктов реакции.

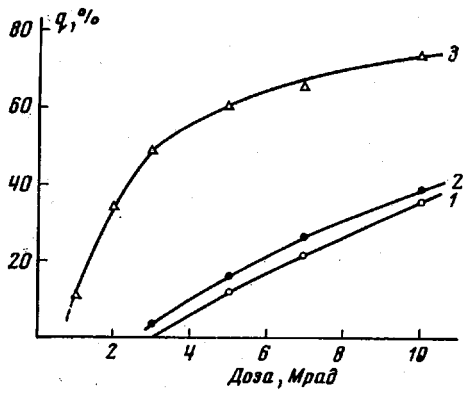



Рис. 1

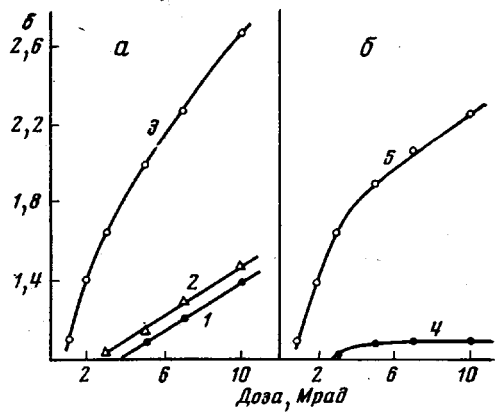



Рис. 3

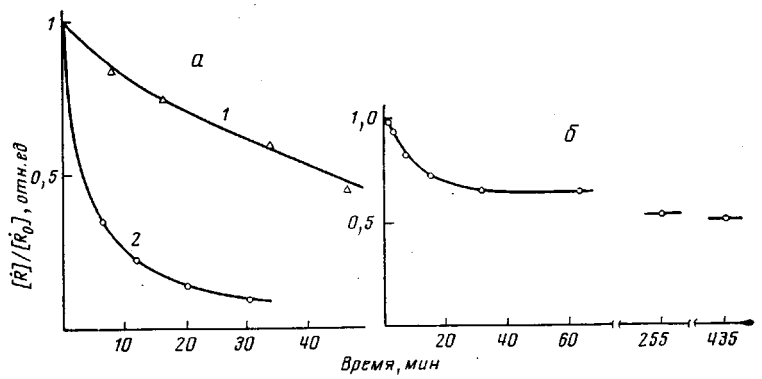



Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракции в ПЭВП $q$ от поглощенной дозы ионизирующего излучения; γ-облучение при 300° К с последующей термообработкой при 373° К в вакууме в течение 10 мин (*1*), с последующей обработкой УФ-светом в течение 10 мин (*2*) и с одновременным действием γ-облучения и УФ-света (*3*)

Рис. 2. Кинетика исчезновения свободных радикалов в ПЭ

*а*: *1* — в вакууме при 350° К, *2* — под действием УФ-света в тех же условиях (доза 5 *Мрад* при 300° К); *б* — под действием УФ-света при 77° К (доза 5 *Мрад* при 77° К).

Рис. 3. Зависимость коэффициента сшивания δ от поглощенной дозы ионизирующего излучения при 300° К:

*а* — обозначения кривых те же, что на рис. 1; *б*: *4* — разность кривых *2* и *1*; *5* — разность кривых *3* и *1*

Обладая значительной кинетической энергией, атом водорода уходит из «клетки» и взаимодействует с макромолекулой, образуя водород и макрорадикал, вероятнее всего, алкильного типа

$$H+RH \rightarrow H_2+\dot{R} \qquad (3)$$

Макрорадикалы, оставшиеся в «клетке», рекомбинируют, образуя сшивку

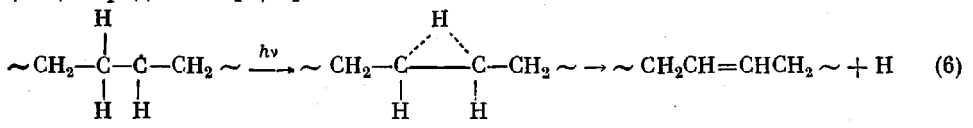
$$\dot{R}_1+\dot{R}_2 \rightarrow R_1-R_2, \qquad (4)$$

или диспропорционируют, увеличивая количество двойных связей

$$\dot{R}_1+\dot{R}_2 \rightarrow R_1H+R_3CH=CHR_4. \qquad (5)$$

Фотосенсибилизированный алкильными радикалами разрыв связи С—Н может происходить и внутри молекулы, что приводит к образованию двойных связей. Этот процесс можно также рассматривать как фотодиссо-

циацию радикала [5, 6]



(6)

Имеется определенная вероятность перераспределения избыточной энергии реакции (2) на колебательные состояния макрорадикалов. При этом атом водорода не уходит из кинетической клетки, и его реакции с макрорадикалами можно рассматривать как реакции замещения или изомеризации

$$\dot{R}_1 + \dot{R}_2 + H \rightarrow R_1H + \dot{R}_2 \qquad (7)$$

$$\sim CH_2CH_2\dot{C}HCH_2 \sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2\dot{C}HCH_2CH_2 \sim \qquad (8)$$

Отметим, что в результате протекания совокупности реакций (1) — (6) образуются продукты реакции — двойные связи и сшивки, а свободные радикалы не исчезают, т. е. имеет место цепной фоторадикальный процесс. Кроме того, наличие этих реакций по существу приводит к увеличению эффективной подвижности свободной валентности и, как следствие этого, к значительному ускорению гибели макрорадикалов (рис. 2, *а*).

Следует ожидать, что фотосенсибилизация радикалами разрыва связи С—Н макромолекул может происходить и при температурах ниже точки стеклования полимера. Действительно, при облучении УФ-светом при

**Изменение под действием УФ-света при 77° К содержания гель-фракции, концентрации алкильных радикалов, *транс*-виниленовых двойных связей и водорода в γ-облученном ПЭ**
(Доза 5 *Мрад* при 77° К)

| Время облучения, мин. | Концентрация, *отн. ед.* | | | Гель-фракция, % |
|---|---|---|---|---|
| | алкильных радикалов | двойных связей | водорода | |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 16,4 |
| 15 | 0,74 | 4 | — | 24,0 |
| 70 | 0,66 | 7,2 | 5,9 | 26,6 |
| 435 | 0,5 | 23,4 | 14,2 | 39,3 |

77° К в ПЭ наблюдается исчезновение алкильных радикалов (рис. 2, *б*). При этом происходит образование *транс*-виниленовых двойных связей и сшивок, а также наблюдается выделение водорода (таблица).

Процесс сшивания ПЭ при одновременном действии излучения и УФ-света с учетом предложенных выше фотосенсибилизированных алкильными радикалами реакций можно представить следующей схемой:

$$RH \xrightarrow[\gamma]{GI} \dot{R} + H \qquad (9)$$

$$\dot{R} \xrightarrow[h\nu]{\varepsilon j} \dot{R}^* \qquad (10)$$

$$\dot{R}^* \xrightarrow{k_д} \dot{R} \qquad (11)$$

$$\dot{R}^* + RH- \begin{cases} \xrightarrow{\alpha k_1} R{-}R + H \\ \xrightarrow{(1-\alpha)k_1} \sim C{=}C \sim + H + RH \end{cases} \qquad (12)$$

$$H + RH \xrightarrow{k_2} \dot{R} + H_2 \qquad (13)$$

$$\dot{R} + \dot{R} - \begin{cases} \xrightarrow{\beta k_3} R - R \\ \xrightarrow{(1-\beta)k_3} \sim C{=}C \sim + RH, \end{cases} \qquad (14)$$

где $G$ — радиационно-химический выход свободных радикалов; $I$ — мощность дозы ионизирующего излучения; $\varepsilon$ — коэффициент экстинкции алкильных радикалов, $j$ — интенсивность света, $k_д$ — константа скорости дезактивации возбужденного состояния макрорадикала, $k_1$, $k_2$, $k_3$ — константы скорости соответствующих реакций, $\alpha$ и $\beta$ — доля реагирующих частиц, идущих на образование поперечных связей.

Решение дифференциальных уравнений, описывающих приведенную схему реакций в предположении стационарности концентрации возбужденных радикалов $d\dot{R}^*/dt=0$ и атомов водорода $dH/dt=0$ при поглощенных дозах $D>\sqrt{I/2Gk_3}$, дает следующую зависимость плотности сшивания от поглощенной дозы:

$$C^{\gamma+УФ}=C^{\gamma}+\alpha\Phi\varepsilon j\tau GD, \qquad (15)$$

где $C^{\gamma}$ — плотность сшивок при $\gamma$-облучении, $\Phi=k_1/(k_1+k_д)$ — квантовый выход реакции фотосенсибилизированного распада, $\tau=1/\sqrt{2GIk_3}$ — среднее время жизни радикалов.

При последовательном действии ионизирующего излучения и УФ-света плотность сшивок описывается выражением

$$C^{\gamma,УФ}=C^{\gamma}+\frac{\alpha\Phi\varepsilon j}{2k_3}\ln(1+t/\tau), \qquad (16)$$

где $t$ — время облучения УФ-светом.

Заметим, что формулы (15), (16) дают зависимость концентрации межмолекулярных связей от дозы, тогда как нами определялось содержание гель-фракции, которое не линейно связано с плотностью сшивания. Связь плотности сшивания с содержанием гель-фракции для наиболее вероятного ММР определяется формулой Чарлсби

$$S+\sqrt{S}=1/\delta, \qquad (17)$$

где $S$ — содержание золь-фракции, $\delta$ — коэффициент сшивания, пропорциональный концентрации сшивок.

Перестроенная в соответствии с этой формулой зависимость плотности сшивания от дозы приведена на рис. 3. Видно, что при одновременном облучении ионизирующим излучением и УФ-светом добавка плотности сшивания линейно растет с дозой (рис. 3, *б*, кривая *5*), что совпадает с характером зависимости (15). При последовательном действии радиации и света добавка меньше и не зависит от дозы, что находится в соответствии с уравнением (16).

Таким образом, характер экспериментальных зависимостей удовлетворительно описывается кинетической схемой, основанной на предположении о фотосенсибилизированном алкильными радикалами разрыве связи С—Н макромолекул полимера.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук и В. И. Тупиков,* Internat. J. Radiat. Phys. Chem., *6*, 159, 1974.
2. *Г. С. Жданов, В. К. Милинчук,* Высокомолек. соед., *А14*, 2405, 1972.
3. *В. К. Милинчук, Г. С. Жданов, С. Я. Пшежецкий,* Высокомолек. соед., *Б12*, 658, 1970.
4. *D. C. Waterman, M. Dole,* J. Phys. Chem., *74*, 1906, 1970.
5. *А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко,* Успехи химии, *44*, 2171, 1975.

6. *Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук*, Обзоры по отдельным производствам химической промышленности, НИИТЭХим, 1976, вып. 6.
7. *Дж. Калверт, Дж. Питтс*, Фотохимия, «Мир», 1968, стр. 76.

## PHOTORADIATION CROSS-LINKING OF POLYETHYLENE

***Vasilenko V. V., Klinshpont E. R., Milinchuk V. K.***

### Summary

The cross-linking processes in polyethylene (PE) under combined action of ionizing and UV-radiation have been studied by ESR, IR-spectroscopy, mass-spectrometry and the gel-fraction determination. The cross-linking efficiency of PE at 300° K increases 5 times in the case of simultaneous and 1.3 times with successive action of ionizing and UV-radiation. This increase is accompanied by increase of the hydrogen and trans-vinylene nonsaturation yields. In the case of successive action of γ- and UV-radiation at 77° K, the gel-fraction yield rises ~2.5 times, that of hydrogen ~14 times and the yield of trans-vinylene double bonds ~2.3 times. Formation of these products during photolysis is associated with the photoradical chain reactions which pass into the reaction of the rupture of the C—H bond of the neighboring polymer macromolecules photosensibilized by alkyl radicals.