

УДК 541(14+15+64)

ФОТООКИСЛЕНИЕ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА

*Плещанов В. П., Василенко В. В., Берляйт С. М.,
Клиншинпт Э. Р., Милинчук В. К.*

Изучено фотоокисление радиационно-модифицированного ПЭ, содержащего макрорадикалы, а также ПЭ, в котором радикалы уничтожали термообработкой. Показано, что определяющую роль в достижении стационарной скорости этого процесса играют реакции фотоокисления макрорадикалов. Отмеченное временное увеличение скорости накопления карбонильных групп в термообработанном ПЭ, вероятно, связано с образованием в нем диенов при облучении ионизирующим излучением.

Известно, что в ПЭ при облучении ионизирующими излучениями образуются макрорадикалы, двойные и сопряженные двойные связи, карбонильные группы и другие продукты [1], которые понижают термоокислительную стабильность радиационно-модифицированного ПЭ. Эти же продукты поглощают свет в УФ- и частично в видимой части спектра и поэтому могут оказывать влияние на фотоокисление радиационно-модифицированного ПЭ.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей фотоокисления радиационно-модифицированного ПЭ.

Исследование проводили на пленках ПЭ низкой (марки 10802-020) и высокой плотности (марки 20906-40) толщиной 50–100 мкм. Образцы облучали γ -лучами ^{60}Co в вакууме (мощность дозы 300 рад/с). Источником света служила ртутная кварцевая лампа ДРТ-1000. Интенсивность света в диапазоне длин волн 240–320 нм в месте расположения образца составляла $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ вт}/\text{см}^2$. Облучение светом проводили на воздухе. Концентрацию гидроперекисных групп измеряли иодометрическим методом. Концентрацию СО-групп, транс-винилевых и винильных двойных связей измеряли спектрофотометрически. До проведения фотоокисления, часть образцов радиационно-модифицированного ПЭ подвергали термообработке в вакууме при 373 К в течение 2–7 час.

Из таблицы видно, что радиационно-модифицированный ПЭ (I) отличается от исходного повышенным количеством хромофорных групп (макрорадикалы, карбонильные группы, двойные связи и др.), которые могут повлиять на фотоокисление полимера.

В исходном и радиационно-модифицированном термообработанном ПЭ (II) скорости накопления карбонильных групп различаются на начальном участке (при времени меньше 15–20 мин) и близки при больших временах (рис. 1). Скорость накопления карбонильных групп в образце I практически постоянна и примерно на порядок выше, чем в исходном ПЭ. Небольшая скорость накопления карбонильных групп при фотоокислении исходного ПЭ обусловлена тем, что процесс находится на стадии разгона и далек от стационарного режима. Равенство скоростей накопления карбонильных групп в исходном ПЭ и в образце II (при временах больше 20 мин) свидетельствует о том, что фотоокисление последнего также находится на участке разгона. Различие в скоростях фотоокисления исход-

ного ПЭ и образца I обусловлено тем, что в радиационно-модифицированном ПЭ фотоокисление находится на стационарной стадии. Об этом же свидетельствует быстрое установление стационарной концентрации гидроперекисных групп при фотоокислении образца I.

Время фотоокисления, мин	0	2	10	40	60
[ROOH]·10 ⁴ , моль/л	1	10	2	4	4

Наблюдаемое различие в кинетике фотоокисления образцов I и II связано с тем, что первый содержит значительное количество макрорадикалов, концентрация которых на два-три порядка превышает концентрацию макрорадикалов в стационарном режиме фотоокисления. За счет

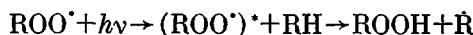
Содержание макрорадикалов [R], карбонильных групп, двойных связей и гель-фракции в исходных пленках ПЭ и после радиационного модифицирования до проведения фотоокисления

Образец	Доза, Mrad	[>C=O]·10 ⁴	[транс-винилено-вые двойные связи]·10 ²	[винильные двойные связи]·10 ²	[R]·10 ⁻¹⁸ , см ⁻³	Гель-фракция, %
			моль/л	моль/л		
ПЭ (низкой плотности)	—	0,1	0,8	2,0	—	—
I (низкой плотности)	20	4	4,0	0,4	~1	67
II (низкой плотности)	20	4	4,6	0,4	—	70
ПЭ (высокой плотности)	—	~0,1	0,3	2,8	—	—
I (высокой плотности)	7	3	3	0,6	~1	5
II (высокой плотности)	7	3	3,1	0,6	—	26

столь большой концентрации макрорадикалов в результате протекания фотохимических и термических реакций в полимере быстро устанавливается стационарная (возможно, в начальный период времени превышающая стационарную) концентрация гидроперекисных групп. При фотоокислении уменьшается концентрация макрорадикалов в образце I, и становится равной стационарной (рис. 2).

Таким образом, выход процесса фотоокисления в образце I на стационарный режим определяется реакциями окисления макрорадикалов и образования гидроперекисных групп, а не стадией инициирования, как в исходном ПЭ.

При фотоокислении образца I быстрый выход на стационарный режим может определяться фотохимическими реакциями перекисных радикалов



Для оценки роли этой реакции следует сопоставить эффективности термической и фотохимической реакций замещения перекисных радикалов. Константа скорости термической реакции при 300 К в ПЭ составляет $5 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с [2], а эффективная константа скорости фотохимической реакции пероксидных радикалов, определенная методом ЭПР по превращению этих радикалов в алкильные, при 77 К — $4 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с, т. е. на три порядка больше. Это значит, что при достаточно высоких интенсивностях света нельзя пренебрегать фотохимическими реакциями макрорадикалов.

В образце I протекают и другие фотохимические реакции макрорадикалов, приводящие к спшиванию и деструкции полимера [3]. В этой связи представляло интерес выяснить особенности процессов спшивания и дест-

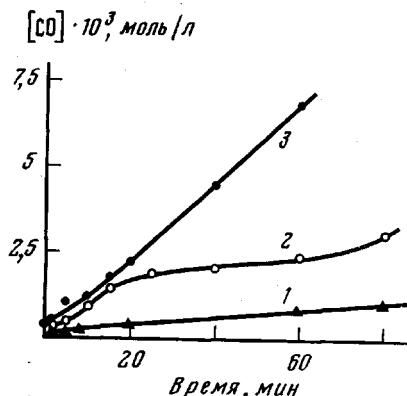


Рис. 1

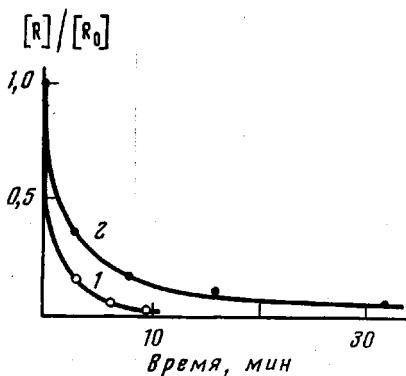


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации CO-групп в исходном ПЭ высокой плотности (1), в образце II (2) и I (3) от времени фотоокисления. Доза 7 Мрад

Рис. 2. Относительная концентрация макрорадикалов в ПЭ низкой (1) и высокой плотности (2) при фотоокислении на воздухе

Рис. 3. Зависимость содержания гель-фракции в образцах II (1, 4), I (2, 5) и в исходном ПЭ высокой плотности (3) от времени фотоокисления. Доза 20 (1, 2) и 7 Мрад (4, 5)

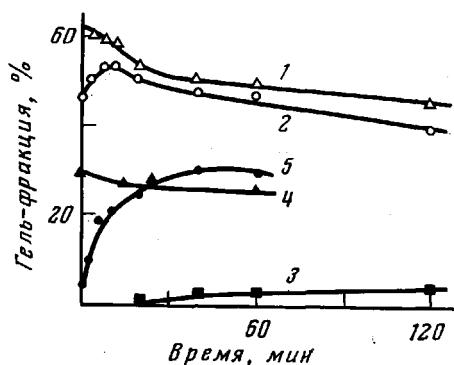


Рис. 3

рукции при фотоокислении радиационно-модифицированного ПЭ. При фотоокислении образца I содержание гель-фракции сначала увеличивается, достигает максимума, затем уменьшается; в образце II наблюдается монотонное уменьшение содержания гель-фракции (рис. 3). Известно, что фотовозбужденные алкильные радикалы могут сенсибилизировать разрывы соседних С—Н-связей макромолекул и тем самым увеличить выход спшивания за счет рекомбинации образующихся радикалов [3]. Вероятно, некоторое увеличение содержания гель-фракции при фотоокислении образца I связано именно с этой реакцией. В большей степени вклад ее проявляется в образцах, облученных малыми дозами (рис. 3, кривая 5). За последующее уменьшение содержания гель-фракции могут быть ответственны фотохимические реакции карбонильных и гидроперекисных групп и макрорадикалов, а также фотоокислительные реакции двойных и сопряженных двойных связей. Так, фотоокисление диенов приводит к деструкции макромолекул и образованию карбонильных соединений [4]. Эта реакция играет большую роль в начальный период фотоокисления образца II, поскольку в нем содержится значительное количество двойных и сопряженных двойных связей, о чем свидетельствует большая скорость накопления карбонильных групп на начальном участке фотоокисления (рис. 1, кривая 2), которая в ~5 раз выше, чем в исходном ПЭ, а также уменьшение концентрации диенов и транс-виниленовых двойных связей и увеличение винильной ненасыщенности. Реакции, ответственные за уменьшение содержания двойных связей и диенов, не являются цепными и поэтому не влияют на цепное фотоокисление.

Таким образом, при фотоокислении радиационно-модифицированного ПЭ реакции стабилизированных макрорадикалов обусловливают быстрое

накопление гидроперекисных групп и тем самым значительно ускоряют переход фотоокисления в стационарный режим.

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

Поступила в редакцию
2 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Брагинский, Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, В. кн. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов, «Наука», 1973, стр. 186.
2. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., *B17*, 358, 1975.
3. В. В. Василенко, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., *A20*, 444, 1978.
4. В. В. Василенко, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 7, 273, 1973.

PHOTOOXIDATION OF RADIATION-MODIFIED POLYETHYLENE

*Pleshakov V. P., Vasilenko V. V., Berlyant S. M.,
Klinshpont E. R., Milinchuk V. K.*

Summary

Photooxidation of radiation-modified PE containing macroradicals and PE with radicals destroyed by thermal treatment has been studied. The predominant role of the reactions of macroradicals photooxidation in attaining of the stationarity of the process was shown. The revealed temporary increase in the rate of carbonyl groups accumulation in thermally treated PE can be explained by the formation of dienes under the ionizing irradiation.