

УДК 541(14+64):532.5

ФОТОИНИЦИИРОВАННОЕ СШИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

© 1993 г. П. В. Замотаев, О. П. Митюхин

Институт биоорганической химии и нефтехимии
252660 Киев, Мурманская, 5

Поступила в редакцию 05.04.92 г.

При различной температуре, толщине пленок, концентрации фотоинициатора и плотности потока падающего УФ-света было изучено влияние добавок триаллилцианурата и триаллилизоцианурата на фотохимическое сшивание ПЭВД. Добавки существенно ускоряют выходы гель-фракций при использовании бензофенона или ксантона в качестве фотоинициаторов. Относительный прирост гель-фракции особенно значителен при повышенных температурах, малых временах облучения и низких концентрациях инициаторов. Если сшивание осуществляется в присутствии 2-этилантрахинона, то положительный эффект наблюдали только при высоких температурах, а конверсия аллильных групп триаллилцианурата и триаллилизоцианурата протекала с меньшей скоростью. Введение в композиции добавок аналогично повышению температуры сглаживает зависимость эффективности гелеобразования при ограниченных временах действия УФ-света от концентрации фотоинициатора и толщины пленки.

Способ ускорения пероксидного [1 - 3] и радиационного сшивания ПЭ [4 - 9] полифункциональными мономерами широко известен [10 - 13]. Установлено, что при фотохимическом сшивании тонких (0.1 мм) пленок ПЭВД, содержащих инициаторы (ксантон или бензофенон), добавки триаллилцианурата (ТАЛЦ), триаллилизоцианурата (ТАИЦ) и других веществ способны существенно повысить выход сшивок при УФ-облучении [10, 11]. Очень высокую гель-фракцию при малых временах облучения получали и в толстых образцах [12, 13]. В настоящей работе комплексно были изучены зависимости эффективности фотохимического сшивания ПЭ в присутствии полифункциональных мономеров от плотности потока квантов падающего УФ-света, температуры, толщины пленок, природы и концентрации инициаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПЭВД марки 10204-003, $M_n = 2.2 \times 10^4$ и $M_w = 4.4 \times 10^5$, а также сверхвысокомолекулярный ПЭ (СВПЭ) HiFax-1900 фирмы "Hegscules", $M_n = 5.0 \times 10^5$, $M_w = 4.0 \times 10^6$. Фотоинициаторы ксантон, бензофенон или 2-этилантрахинон (ЭАХ), а также ТАЛЦ или ТАИЦ вводили в расплав ПЭВД на лабораторном смесителе при 140°C. Содержание добавок [11 - 13] на уровне 1%. Порошок СВПЭ помещали в раствор ксантона и после удаления растворителя пропитывали ТАЛЦ. Пленки ПЭВД прессовали при 140 - 150°C, а СВПЭ - при 180 - 200°C и давлении 5×10^6 Па. Образцы помещали под кварцевое стекло на массив-

ный латунный нагреватель, температуру которого поддерживали терморегулятором с точностью $\pm 3.0^\circ\text{C}$ и контролировали термопарой, находящейся в контакте с пленкой. Образцы облучали полным светом лампы ДРТ-1000 с удаления 15 см, интенсивность изменяли калиброванными сетками. Спектры люминесценции пленок измеряли на саморегистрирующем спектрометре на основе монокроматоров и корректировали с учетом чувствительности фотоэлемента МДР-12; ИК-спектры - на спектрометре "Specord IR-71". Содержание гель-фракции определяли с точностью $\pm 2\%$ экстрагированием образцов в кипящем ксиоле с однократной заменой растворителя в течение 8 ч в присутствии антиоксиданта - диафена НН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при фотохимическом сшивании ПЭВД-пленок, содержащих ТАЛЦ или ТАИЦ, в ИК-спектрах уменьшается интенсивность поглощения в полосах их аллильных групп (1000 и 935 cm^{-1}). Количественную оценку конверсии полифункциональных мономеров осуществляли на композициях, содержащих ТАЛЦ, так как при его полимеризации или прививке полоса поглощения триазинового кольца (820 cm^{-1}) может быть использована в качестве внутреннего стандарта. Определенная таким образом степень конверсии аллильных групп ТАЛЦ повышается с увеличением температуры и зависит от природы инициатора (рис. 1). Ее рост максимальен на начальных этапах облучения, а затем резко замедляется. При этом достигает предела и выход гель-

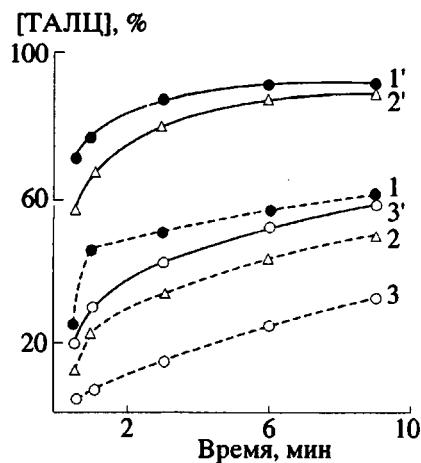


Рис. 1. Зависимость степени конверсии ТАЛЦ от времени УФ-облучения ПЭВД-пленок, содержащих 0.3% ксантона (1, 1'), бензофенона (2, 2') и ЭАХ (3, 3') при 25 (1 - 3) или 160°C (1' - 3').

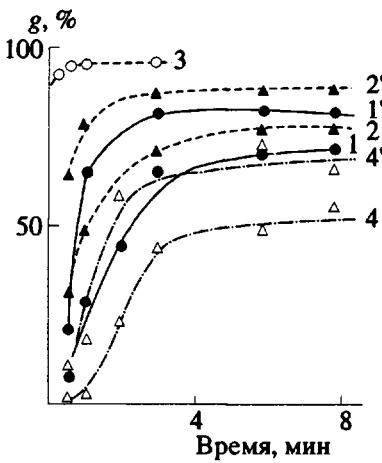


Рис. 2. Зависимость выхода гель-фракции от времени УФ-облучения пленок из смеси ПЭВД: СВПЭ-10 : 1 (1, 1'); 2, 2', СВПЭ (3) и ПЭВД (4, 4'), содержащих 0.3% ксантона и 1% ТАЛЦ при 25 (1 - 4) или 160°C (1', 2', 4').

фракции, хотя инициатор может быть исчерпан не полностью. Так, при облучении пленки, толщиной 0.4 мм, содержащей 0.3% ксантона в течение 0.5; 1; 3; 6 и 10 мин при 160°C степень конверсии ксантона, измеренная путем экстракции остатков инициатора в октановый раствор [9], составляла соответственно 25; 45; 69; 83 и 95%, а степень конверсии ТАЛЦ и выходы гель-фракции практически не увеличивались после 3 мин облучения (рис. 1 и 2).

Результаты, полученные ранее [11], а также данные работ [12, 13] показывают, что влияние температуры на выход гель-фракции зависит от природы исходного ПЭ и фотоинициатора. Увеличение температуры до 60 - 70°C сопровождается повышением эффективности сшивания ПЭВД, фотоинициированного ЭАХ, которое снижается при дальнейшем нагревании (рис. 3в). В сочетании с ЭАХ добавки ТАЛЦ оказывают положительное влияние только в области расплава, предотвращая снижение выходов гель-фракции. На кривых температурной зависимости выходов гель-фракции при УФ-облучении ПЭВД, содержащего бензофенон или ксантон, после максимума при 70 - 80°C следует спад до 100 - 110°C, а затем снова подъем при повышении температуры до 160°C (рис. 3а, 3б). Прирост гель-фракции, вызванный добавками мономеров в этих композициях, особенно велик при малых временах облучения, но уменьшается на более глубоких стадиях сшивания (рис. 2; 3а, 3б). Аналогичные результаты наблюдали и другие авторы при ускорении ТАЛЦ радиационного [4, 5, 14] и фотохимического [12, 13] сшивания ПЭ. Впрочем, следует учитывать, что одинаковый прирост гель-фракции в области ее высоких значений соответствует большему увеличению

концентрации сшивок, чем в области малых значений [15].

Очевидно, что повышение концентрации фотоинициатора может способствовать росту скорости инициирования при УФ-облучении. В то же время это приводит к более неравномерному протеканию радикальных процессов по толщине пленки и экранированию удаленных от облучаемой поверхности слоев вследствие поглощения инициаторов и их фотопродуктов. При комнатной температуре это определяет существование оптимальных интервалов концентрации инициаторов, особенно для толстых (более 0.5 мм) пленок [11]. Однако имеются данные, что в расплаве, где выше вероятность распада или окисления поглощающих фотопродуктов [16], выход гель-фракции в ПЭ увеличивается с ростом концентрации 4-хлорбензофенона [13]. Нами было установлено, что в ПЭВД зависимость выхода гель-фракции от концентрации бензофенона при 20 и 80°C имеет экстремальный характер, но становится монотонной при переходе в расплав (рис. 4б). Максимумы на концентрационных кривых для ксантона сохраняются во всем интервале температур (рис. 4г). Добавки ТАЛЦ в большинстве случаев сглаживают эти зависимости, а степень конверсии аллильных групп определяется в основном температурой облучения (рис. 4а, 4б). Даже малые добавки бензофенона и ксантона (до 0.01%), не вызывающие образования гель-фракции в ПЭ под действием УФ-света, в присутствии ТАЛЦ инициируют достаточно эффективное сшивание (рис. 4б, 4г). Значительным поглощением и экранирующей способностью обладает в УФ-области ЭАХ и его фотопродукты [11]. Соответственно повышение концентрации ЭАХ или увеличение толщины пленки приводят к сниже-

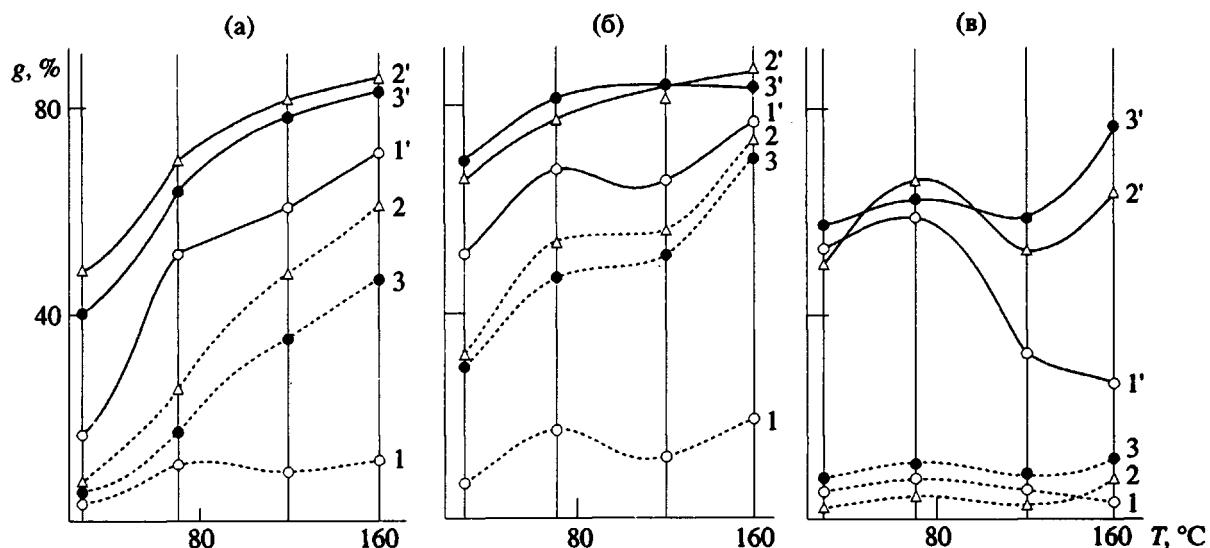


Рис. 3. Зависимость выхода гель-фракции от температуры при фотоиницированном бензофеноном (а), ксантоном (б) и ЭАХ (в) сшивании ПЭВД-пленок, содержащих только 0.3% инициатора (1, 1'); инициатор совместно с ТАЛЦ (2, 2') или ТАИЦ (3, 3') при облучении в течение 1 (1 - 3) или 6 мин (1' - 3').

нию выходов гель-фракции при фотохимическом сшивании. Так, увеличение содержания ЭАХ до 1% в композициях с ТАЛЦ и ТАИЦ в 0.4 мм пленке при 6 мин облучения снижает выходы гель-фракции на 25 - 35% при 25°C и на 15 - 20% при 160°C.

Неравномерность распределения интенсивности УФ-света, а, соответственно, и выходов реакции фотоинициирования на различном расстоянии от облучаемой поверхности обуславливает наличие зависимости эффективности фотохимического сшивания и от толщины пленки. Установлено, что при 25°C и фиксировании времени УФ-облучения увеличение толщины образцов, не содержащих добавок ПМР сопровождается падением выхода гель-фракции, который становится менее заметным при 80°C и в расплаве (рис. 5в, 5г, кривые 1 - 4). При 160°C с использованием бензофенона в качестве фотоинициатора эта зависимость имеет экстремальный характер. Как и в случае концентрационной зависимости, введение ТАЛЦ совместно с фотоинициатором ослабляет влияние толщины пленки на выход гель-фракции (рис. 5в, 5г), а степень конверсии ТАЛЦ в большей степени определяется температурой, а не толщиной пленки (рис. 5а, 5б). Расположение максимумов на зависимостях конверсии ТАЛЦ от концентрации инициатора (рис. 4а, 4б) или толщины пленки (рис. 5а, 5б) и на аналогичных зависимостях выходов гель-фракции (рис. 4в, 4г; 5в, 5г) в значительной мере сходно.

Наконец, было установлено, что при ослаблении в 10 раз плотности потока квантов падающего света I при сохранении их суммарного количества за счет пропорционального увеличения

продолжительности облучения выходы гель-фракции не отличаются в пределах точности экспериментов (рис. 6б, 6в). Не влияет I и на конверсию ТАЛЦ (рис. 6а, 6в). Повышение температуры не изменяет порядок зависимостей выходов гель-фракции и конверсии ТАЛЦ по I . В этом интервале изменений плотностей потока квантов падающего света первый порядок по I был установлен ранее для сшивания и окисления 0.1 мм пленок на воздухе [11]. Данные об увеличении порядка выхода гель-фракции до двух [13], по-видимому, вызваны ошибкой авторов в оценке I . Изменяя расстояние до источника облучения r они получали зависимость I , коренным образом отличную от теоретической, известной для трубчатых ламп ($r^{1.8} - r^{1.7}$ [17]).

Полученные результаты позволяют сделать следующее заключение. Во-первых, выход гель-фракции тесно связан со степенью конверсии аллильных групп в полифункциональных мономерах, которая в свою очередь зависит от условий облучения. Во-вторых, эти вклады достаточно высоки, особенно при низких концентрациях инициатора, малых временах облучения и несколько уменьшаются при переходе от бензофенона и ксантона к ЭАХ. В-третьих, зависимости эффективности гелеобразования от концентрации инициатора и толщины пленки при ограниченных временах действия УФ-света (не приводящих к расходованию всего содержащегося в пленке инициатора) сглаживаются при повышении температуры, особенно при переходе образцов в расплавленное состояние и при введении в композицию полифункциональных мономеров.

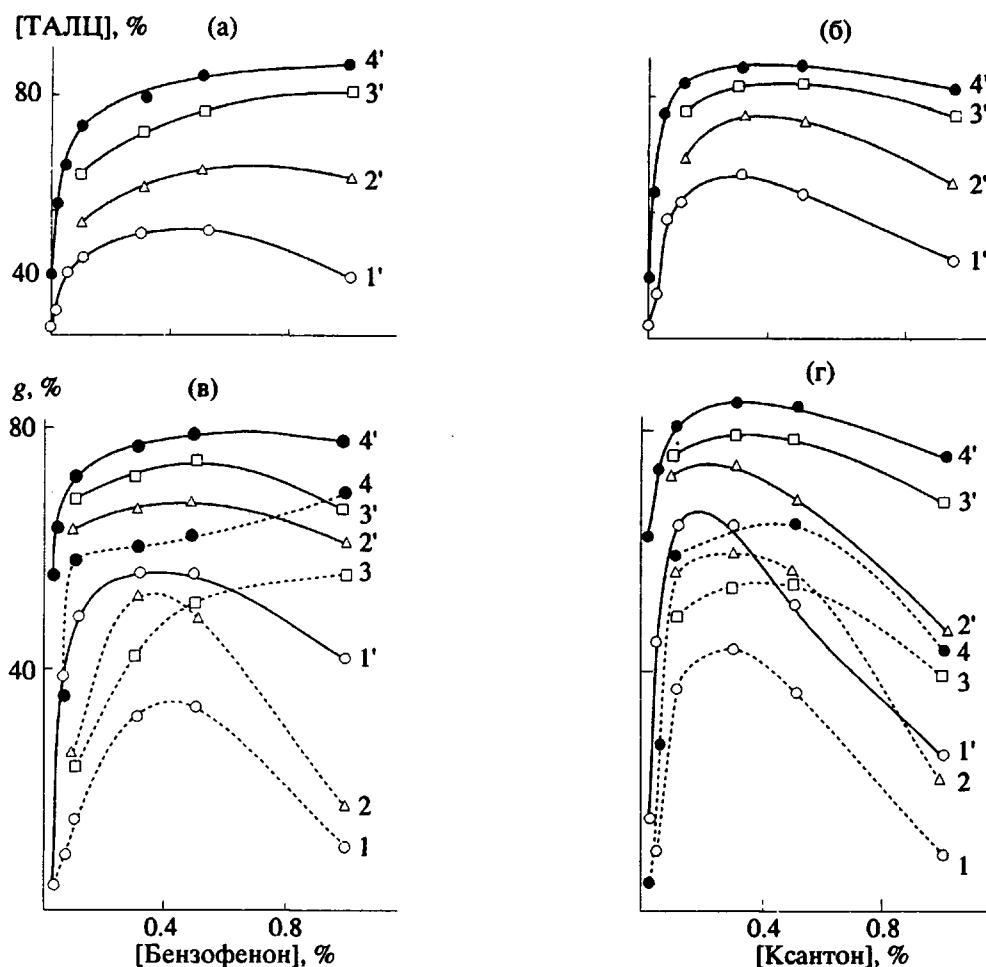


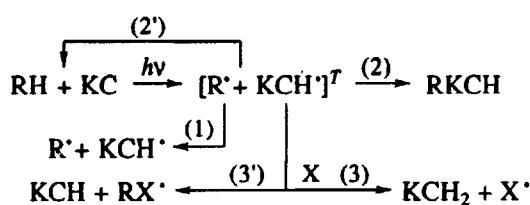
Рис. 4. Зависимость степени конверсии ТАЛЦ (а, б) и выхода гель-фракции (в, г) от концентраций бензофенона (а, в) или ксантона (б, г) в отсутствие (1 - 4) или в сочетании с ТАЛЦ (1' - 4') в результате УФ-облучения в течение 3 мин при 25 (1, 1'), 80 (2, 2'), 120 (3, 3') и 160°C (4, 4').

Ранее было установлено, что независимо от способа инициирования, пероксидного [2, 3], фото- [10] или радиационно-химического [7, 14, 18], полифункциональные мономеры в процессе сшивания прививаются к цепям полимера и встраиваются в поперечные узлы или образуют взаимопроникающие сетки. Факт прививки ТАЛЦ в настоящей работе подтвержден, что триазиновый пик 820 cm^{-1} в ИК-спектрах сшитых пленок сохраняется без изменений в процессе их длительного хранения, и также заметен в геле после 4 ч кипячения в ксилоле. В то же время из несшитой пленки ТАЛЦ практически полностью выпотевает в течение трех недель.

Молекулы полифункциональных мономеров, присоединяясь к макрорадикалам, не увеличивают их количества. Однако если исходный макрорадикал неустойчив или малоподвижен, а радикал образовавшийся при присоединении мономера, становится активным участником процессов полимеризации и рекомбинации, это может повышать эффективность процесса сшивания [19]. Такой механизм должен быть эффективен

для неустойчивых радикалов, образующихся в ПП [14, 19 - 21] или напряженных проходных цепях ПЭ [22]. Однако доля последних в неориентированных образцах ПЭ невелика [22, 23] и мало вероятно, что стабилизация образовавшихся на них радикалов исчерпывает положительный вклад полифункциональных мономеров в процессе сшивания. Ограничивающая стадию инициирования только реакцией фотовосстановления инициатора (в данном случае ксантона) и учитывая, что УФ-облучение осуществляли на воздухе, можно предположить следующую схему основных радикальных процессов при фотохимическом сшивании ПЭ в присутствии полифункциональных мономеров X.

Инициирование:



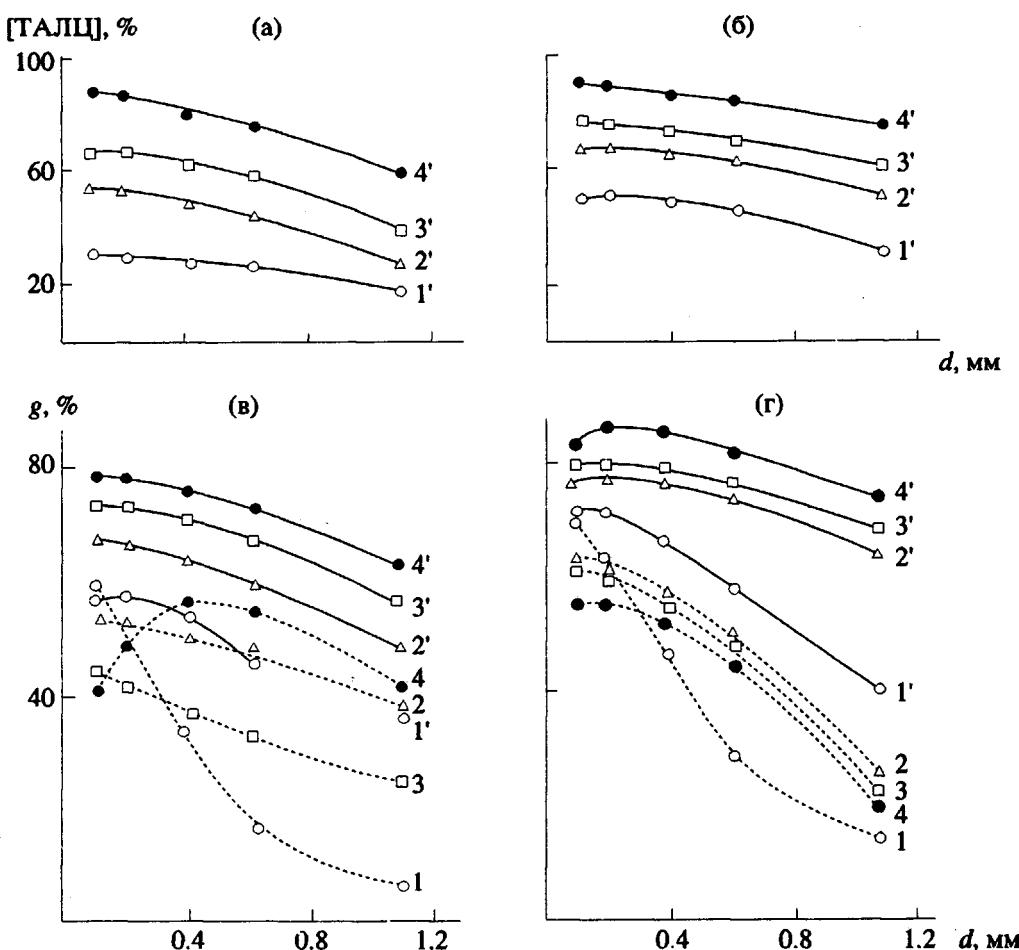
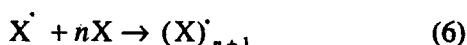
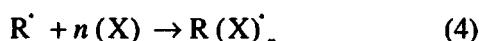
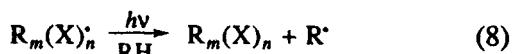
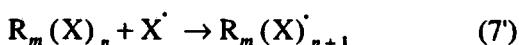
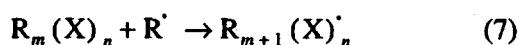


Рис. 5. Зависимость степени конверсии ТАЛЦ (а, б) и выходов гель-фракции (в, г) от толщины пленок, содержащих бензофенон (а, в) или камфору (б, г) в отсутствие (1 - 4) или в сочетании с ТАЛЦ (1' - 4') в результате УФ-облучения в течение 3 мин при 25 (1, 1'), 80 (2, 2'), 120 (3, 3') и 160°C (4, 4').

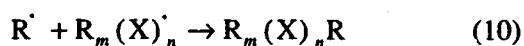
Продолжение цепи:



Передача цепи:



Обрыв цепи:



Триплетная радикальная пара, образовавшаяся на стадии фотовосстановления камфоры может распасться, инициируя радикальные реакции (1), или погибнуть в результате рекомбинации в клетке, что характерно для полимерной матрицы [24, 25]. Такая рекомбинация приводит к регенерации камфоры (2') или через образование неустойчивого аддукта [26] к алкилированному камфтогидролу [27] (2). Положительное влияние полифункциональных мономеров на стадии инициирования может заключаться в облегчении распада этой радикальной пары при акцептировании одного из радикалов (3), (3'). Ранее было показано, что клеточный эффект при фотовосстановлении бензофенона в ПП уменьшается по подобному механизму с участием молекул O_2 [28]. Этот механизм можно предложить и для ускоряющего влияния добавки на сшивание ПЭ, инициированное пероксидами, так как значение клеточного эффекта при распаде последних также достаточно велико [29, 30].

На стадии роста цепи (4) X может достаточно эффективно конкурировать с реакциями окисле-

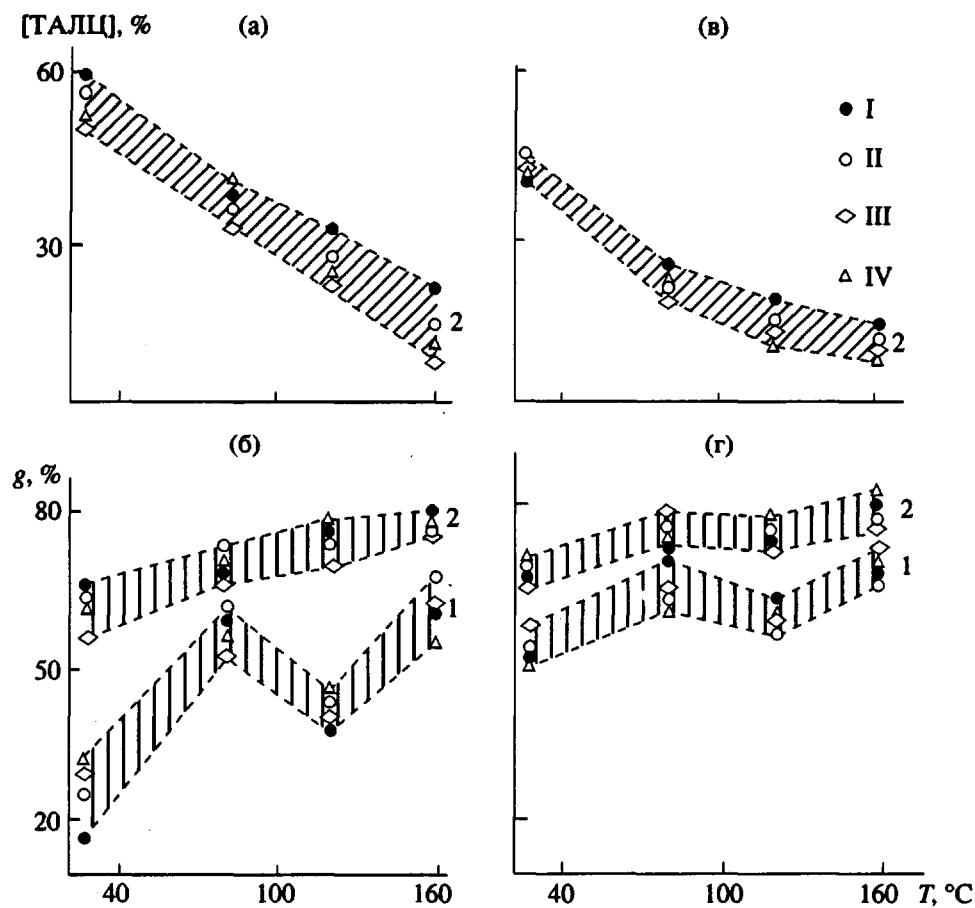


Рис. 6. Зависимость остаточной концентрации ТАЛЦ (а, в) и выхода гель-фракции (б, г) от температуры при фотоинициированном бензофеноном (а, б) или ксантоном (в, г) сшивании ПЭВД без (1) и с добавкой ТАЛЦ (2) при сохранении общего количества квантов падающего света, соответствующего 3 мин облучения ДРТ-1000, но с ослаблением интенсивности и пропорциональным увеличением продолжительности облучения. $D = 1.0 I_0$ (I); $0.435 I_0$ (II); $0.265 I_0$ (III) и $0.115 I_0$ (IV).

ния (5) [14, 16]. Существенное влияние на процесс образования сетки химических узлов в ПЭ должны оказывать и реакции присоединения макрорадикалов к привитым полимерным цепочкам X (7). По-видимому, ими объясняется значительная глубина расходования аллильных связей ТАЛЦ, достигающая 90%. Следует отметить, что помимо образования сшивки в реакции (7) сохраняется радикальный центр, способный участвовать в дальнейших реакциях. Велика также вероятность того, что этот центр непосредственно или после перегруппировки становится аллильным [13, 31]. Являясь относительно долгоживущими в кристаллическом ПЭ и обладая значительным поглощением в УФ-области спектра [32], он может участвовать в фоторадикальных реакциях (8), приводящих к образованию сшивок [33]. На стадии обрыва цепи рекомбинация радикальных центров R (X)_n (10) должна облегчаться вследствие их большей подвижности по сравнению со вторичными алькильными макроради-

карами [4, 14]. Изменение топологии образующейся сетки химических узлов в ПЭ в результате участия в ее формировании полимерных цепей ТАЛЦ или ТАИЦ подтверждено данными физико-механических испытаний фотохимически сшитых ПЭ-пленок [6 - 18, 12, 34].

Рассмотрим соответствие предложенной схемы экспериментальным результатам. Во-первых, оценим влияние температуры и полифункционального мономера на стадию инициирования. Известно, что квантовые выходы переноса протона на возбужденную молекулу ароматического карбонильного соединения с повышением температуры до 160°C практически не меняются [11, 35], но уменьшается клеточный эффект [25, 36]. В случае ксантона это приводит к увеличению выхода диксантилена относительно привитого ксантигидрола, росту скорости расходования ксантона и сдвигу равновесия от реакции (2) и (2') к реакции (1), т.е. увеличению эффективности фотоинициирования [11]. Так, если в спектрах

возбуждения и люминесценции 0.4 мм пленки после 10 мин УФ-облучения при 25°C еще хорошо заметен набор полос, принадлежащих ксантону [37] (рис. 7, кривая 1), то после экспонирования при 160°C полосы возбуждения проявляют сходство с поглощением диксантилена и его фотопродуктов [11, 27], соответственно отличается и люминесценция (рис. 7, кривые 2, 3). Если в композиции имеется добавка мономера, то после 10 мин облучения ксантон расходуется полностью уже при 25°C, а при 160°C глубина протекания фотохимических процессов увеличивается (рис. 7, кривые 4, 5). Эти данные соответствуют предположению о реализации реакции (3) и (3').

Определяющий вклад полифункциональных мономеров в процессе гелеобразования в области малых времен облучения и низких концентраций инициатора связан с большим выходом в этих условиях реакций с участием мономеров по сравнению с процессом рекомбинации алкильных макрорадикалов ПЭ. Это следует из кинетических соображений. В соответствии с предложенной схемой скорость реакции с их участием пропорциональна их концентрации и корню квадратному из скорости инициирования [31]. Скорость рекомбинации R' пропорциональна скорости инициирования [38] и не зависит от содержания мономера явным образом, т.е. снижение скорости инициирования в наибольшей степени подавляет реакцию (9). Кроме того было показано, что скорость гибели радикалов при радиационном сшивании ПЭ [38, 39] и фотоинициированном сшивании ПП [40] растет с увеличением равномерности их распределения в полимерной матрице. Очевидно, что реакции (7), (7') и (8) приводят к перераспределению радикальных центров в объеме и должны повышать выход их рекомбинации и снижать неравномерность сшивания по толщине пленки. Это было подтверждено послойным измерением выходов гель-фракции в ПЭ-пластинах, фотохимически сшитых в присутствии ТАЛЦ [12, 34].

После того как аллильные связи в полифункциональных мономерах на начальном этапе облучения израсходовались, внеся свой вклад в процесс образования химических узлов, на первый план выходят реакции рекомбинации микрорадикалов ПЭ. В результате при дальнейшем УФ-облучении различие в концентрациях сшивок в содержащих и несодержащих мономеров образцах ПЭ может практически не увеличиваться. При сравнении эффективности композиций ТАЛЦ или ТАИЦ с различными инициаторами следует учитывать, что образование макрорадикалов ПЭ происходит не только на стадии фотовосстановления инициаторов, но и в результате фотопревращений отдельных их продуктов [11, 41]. Специфика этих реакций отчасти обуславливает различную зависимость эффективности сшивания и окисления ПЭ, а также прививки мономеров от природы

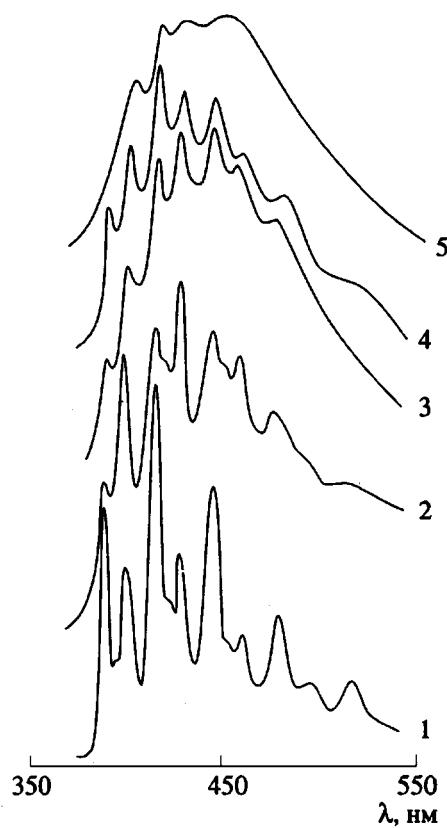


Рис. 7. Спектры люминесценции ПЭВД-пленок, содержащих 0.3% ксантона (1, 2, 4) или 0.3% ксантона и 1.0% ТАЛЦ (1, 3, 5) до облучения (1) и после облучения в течение 10 мин (2 - 5) при 25 (2, 3) или 160°C (4, 5).

инициатора. Так, бензофенон и ксантон обладают сравнимой с ЭАХ эффективностью при фотохимическом сшивании ПЭ [11, 41] (рис. 3), значительно уступают ему как инициаторы фотоокисления [42, 43], но превосходят в процессах привитой полимеризации ненасыщенных мономеров [44]. Определенную роль тут, по-видимому, играет и высокая вероятность обрывов цепей на семихинонных радикалах, образующихся при фотовосстановлении производных антрахиона [45].

Как отмечалось ранее, снижение выхода гель-фракции при высоких концентрациях инициаторов или увеличении толщины пленки частично объясняется нарастанием экранирующего эффекта сильно поглощающих фотопродуктов и самих инициаторов. Гибель фотопродуктов ускоряется при повышении температуры [16], при переходе ПЭ в расплав исчезает и рассеяние света на поверхностях ламелей. В результате степень экранировки поглощения неизрасходованных молекул инициаторов уменьшается и снижается зависимость выходов гель-фракции от концентрации инициатора и толщины пленки (рис. 4 и 5). Кроме того, при нагревании увеличивается подвижность макрорадикалов ПЭ, что приводит

к повышению скорости их рекомбинации [38, 39, 46] и выходов межмолекулярных узлов, а соответственно и эффективности сшивания [46 - 48]. При этом, однако, возрастают выходы фотоокисления [17, 41] и разрывов макромолекул [46, 47].

Различие энергии активации этих процессов, по-видимому, обусловливает немонотонные зависимости выходов гель-фракций при фотоинициированном сшивании от температуры. Положение первого максимума эффективности фотохимического сшивания ($60 - 80^{\circ}\text{C}$) в области начала разрушения ламелей ПЭВД [49] коррелирует с данными о наличии подобного максимума в области представления для рационального сшивания линейного ПЭ, полученными путем прямого измерения концентрации сшивок методом ЯМР ^{13}C [48]. Участвуя в реакциях, подавляющих процессы окисления или деструкции макрорадикалов, молекулы полифункциональных мономеров способны предотвращать падение эффективности сшивания при повышенных температурах (рис. 3 и 6). Монотонное увеличение выходов гель-фракций при фотоинициированном 4-хлор- или 4,4'-дихлорбензофенононом сшивания ПЭВД в присутствии ТАЛЦ в результате повышения температуры наблюдали и в работах [12, 13].

Таким образом, полученные данные позволяют заключить следующее: при фотохимическом сшивании ПЭ ускоряющее действие ТАЛЦ и ТАИЦ в наибольшей степени выражено при повышенной температуре, особенно в расплаве при большой толщине пленок и ограниченных временах УФ-облучения.

Наконец, мы не могли обойти вниманием вопрос о сверхэффективном фотохимическом сшивании 2 мм пластин ПЭНД, содержащих 1% 4-хлорбензофенона и 1% ТАЛЦ, в которых после 15 с облучения 1 кВт ртутной лампой при 140°C выход гель-фракции превышал 90% [12, 13]. В то же время очевидно, что в этих условиях в фотохимические реакции вступает только небольшая доля молекул инициатора. Учитывая, что в указанных работах использовали более высокомолекулярный ПЭ и СВПЭ, были приготовлены композиции СВПЭ и ПЭ в соотношении 1 : 10 с 0.3% ксантана и 1% ТАЛЦ и определены выходы гель-фракции в них при комнатной температуре и в расплаве. Установлено, что эффективность сшивания, особенно при малых временах облучения, существенно повышается с ростом ММ полиэтилена, а СВПЭ переходил в нерастворимое состояние буквально после первых секунд облучения (рис. 2). По-видимому, кроме повышения выхода гель-фракции из-за статистических факторов [15], немалую роль играет существование сетки зацеплений в СВПЭ и его композициях, полученных из расплава [50]. Ограниченнное число химических узлов стабилизирует эту сетку, давая резкий скачок выхода гель-фракции. При больших временах облучения выход гель-фракции в ком-

позициях, содержащих и не содержащих СВПЭ, сближаются, что частично может быть вызвано формированием химических узлов в точках зацепления [8, 50]. Таким образом, в значительной мере разница выхода гель-фракции, наблюдавшаяся в нашей работе и в работах [12, 13] для близких по активности фотоинициаторов и ТАЛЦ, обусловлена использованием ими ПЭ с существенно большей ММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калафски Л., Жизневски В.М. // Пласт. массы. 1983. № 12. С. 17.
2. Коновал П.В., Коноваленко Н.Г., Иванчев С.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 1. С. 134.
3. Тилтня И.И., Вайнштейн А.Б., Кронберга В.Ж. // Модификация полимерных материалов. Рига, 1986. Т. 14. С. 90.
4. Handols V. // Radiat. Phys. Chem. 1979. V. 14. N. 3 - 6. P. 721.
5. Waldron R.W., McRae H.F., Medison J.D. // Radiat. Phys. Chem. 1985. V. 25. N. 4 - 6. P. 843.
6. Lee D.W., Braum D. // Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 68. N. 1028. S. 199.
7. Genzkow W., Markert H. // Siemens. Forsch and Entwicklungsber. 1987. B. 16. N. 3. S. 90.
8. Дакин В.И., Егорова З.С., Карпов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2727.
9. Wunsch K., Specht W., Tannert F., Anton E., Griehl V. // ZFI-Mitteilungen. 1987. N. 132. Р. 9.
10. Тилтня И.И., Вайнштейн А.Б., Галамага С.И. // Модификация полимерных материалов. Рига, 1981. Т. 10. С. 48.
11. Качан А.А., Замотаев П.В. Фотохимическое модификация полиолефинов. Киев, Наукова думка, 1990.
12. Ranby B., Chen Yong Lie, Qu Bao Jun, Shi Wen Teng // Polym. Adv. Technol. London: Applied Sci. Publ. 1988. P. 162.
13. Yong Lie Chen, Ranby B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. N. 12. P. 4051.
14. Nojiri A., Sawasaki T. // Radiat. Phys. Chem. 1985. V. 26. N. 3. P. 339.
15. Сайтоу О. Радиационная химия макромолекул. М.: Атомиздат, 1978. С. 205.
16. Lougnot D.J., Jacques P., Fouassier J.P. // Photochem. J. 1981. V. 17. N. 1/2. P. 75.
17. Геллер Б.С., Даюников А.С. // Светотехника. 1986. № 6. С. 21.
18. Brede O., Beckert D., Hösselbarth B., Specht W., Tannert F., Wunsch K. // Radiat. Phys. Chem. 1989. V. 34. N. 3. P. 415.
19. Sasaki I., Imai M., Tanaka J., Shimizu H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1988. V. 26. N. 9. P. 2465.
20. Chodak I., Fabianova K., Borsig E., Lazar M. // Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 69. N. 1035. S. 107.
21. Capla M., Lazar M., Pajhortova A. // Chem. zvesti. 1983. V. 37. N. 4. P. 561.
22. Сирота А.Г., Верховец А.П., Утевский Л.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 661.

23. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марухин В.А., Мясникова Л.П., Попов А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
24. Левин П.Н., Кузьмин В.А., Иванов Б.Б., Селихов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 8. С. 1742.
25. Horie K., Ando H., Mita I. // Macromolecules. 1987. V. 20. N. 1. P. 54.
26. Tanimoto Y., Takashima M., Iton M. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N. 24. P. 6053.
27. Zanker V., Ehrhardt E. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1966. V. 39. N. 8. P. 1694.
28. Карпухин О.Н., Слободецкая Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1624.
29. Денисов Е.Т. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2513.
30. Денисов Е.Т. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 3100.
31. Gillham J.K., Mentzer C.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. N. 4. P. 1143.
32. Waterman D.O., Dole M. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. N. 9. P. 1906.
33. Klinshtont E.R., Milinchuk V.K., Vasilenko V.V. // Polym. Photochem. 1984. V. 4. N. 5. P. 329.
34. Yong Lie Chen, Randy B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. N. 12. P. 4077.
35. Berger M., Camp R.N., Demetrescu I. // Isr. J. Chem. 1977. V. 16. N. 4. P. 311.
36. Кузьмин В.А., Левин П.П., Худяков И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 5. С. 998.
37. Клименко В.Г., Гастилович Е.А., Шигорин Д.Н. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 11. С. 2962.
38. Bartoš J. // Chem. Listy. 1982. V. 76. N. 5. P. 463.
39. Kashivabara H. // Radiat. Phys. Chem. 1988. V. 32. N. 2. P. 203.
40. Марголин А.Л., Кордонский Л.Э., Македонов Ю.В., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1067.
41. Zamotaev P.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 28. P. 287.
42. Amin M.U., Scott G. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. N. 11. P. 1019.
43. Omichi H. // Degradation and Stabilization of Polyolefines. London: Applied Sci. Publ. 1983. P. 187.
44. Kubota H., Kobayashi K., Ogiwara J. // Polym. Photochem. 1986. V. 7. N. 5. P. 379.
45. Ledwith A., Ndaalio G., Tailor A. // Macromolecules. 1975. V. 8. N. 1. P. 1.
46. Basheer R., Dole M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 26. N. 6. P. 949.
47. Kang H.J., Saito O., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. N. 11. P. 1980.
48. Zhu Q., Horii F., Kitamaru R., Yamaoka H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. N. 11. P. 2741.
49. Petrik M., Gal O., Babić D. // Radiat. Phys. Chem. 1989. V. 33. N. 6. P. 573.
50. Dijkstra D.J., Hooysteen W., Pennings A.J. // Polymer. 1989. V. 30. N. 5. P. 866.

Photoinitiated Cross-Linking of High-Pressure Polyethylene in the Presence of Polyfunctional Monomers

P. V. Zamotaev and O. P. Mityukhin

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, Ul. Murmanskaya 5, Kiev, 252660 Ukraine

Abstract – The effect of triallyl cyanurate and triallyl isocyanurate on the photochemical cross-linking of HPPE is studied. The dependence of cross-linking on temperature, film thickness, the concentration of the photoinitiator, and light intensity is examined. Cross-linking agents were found to increase essentially the rate of the yield of gel fractions in the presence of benzophenone or xanthone used as photoinitiators. The maximal relative increase in the yield of the gel fraction was achieved at elevated temperatures, short irradiation times, and low concentrations of the photoinitiator. When 2-ethylanthraquinone was used as a cross-linking photoinitiator, the positive effect (higher yield of the gel fraction) was observed only at high temperatures. In this case, the conversion of allyl groups of triallyl cyanurate and triallyl isocyanurate had a lower rate. The introduction of the cross-linking agents triallyl cyanurate and triallyl isocyanurate into the composition made the efficiency of gel formation at finite UV-irradiation times less dependent on the concentration of the photoinitiator and the film thickness. A similar effect is observed when the temperature increases.