

УДК 541(14+64):547.39

## ФОТОХИМИЧЕСКОЕ СШИВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 1994 г. П. В. Замотаев\*, Е. В. Шибирик\*, В. М. Гранчак\*\*

\*Институт биоорганической химии и нефтехимии Академии наук Украины  
252660 Киев, Мурманская ул., 1

\*\*Институт физической химии Академии наук Украины  
252028 Киев, пр. Науки, 31

Поступила в редакцию 22.07.93 г.

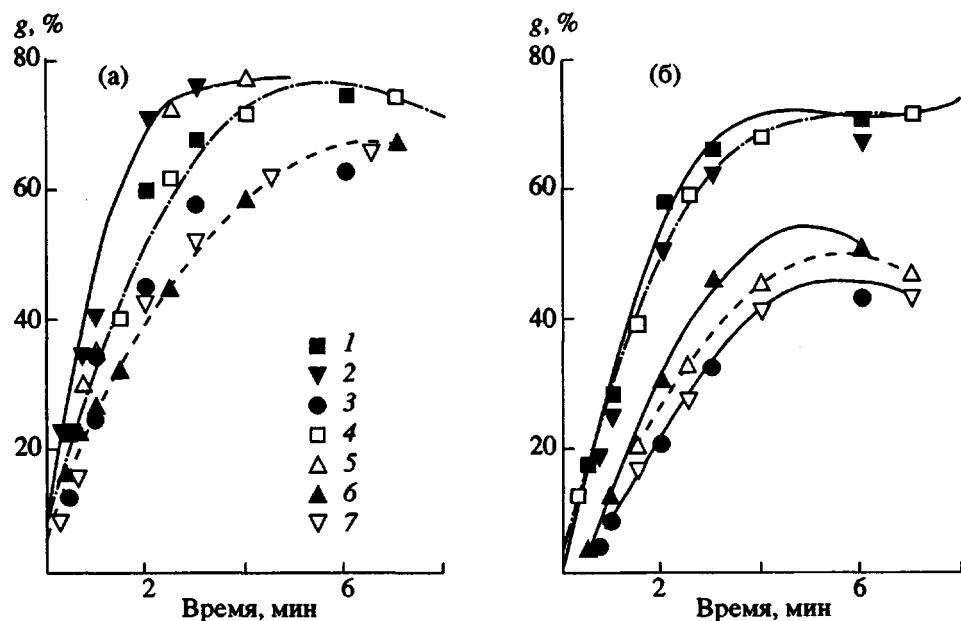
Изучено влияние диэтиленгликольдиакрилата и бутандиолдиакрилата на эффективность сшивания ПЭ и ПП при фотоинициировании в присутствии бензофенона, 4-хлорбензофенона, 4-третбутилбензофенона и 4,4'-диметилбензофенона. Эффективности фотохимических и фотоинициированных процессов оценивали по выходам гель-фракций, по конверсии двойных связей мономеров, скорости расходования инициаторов. Выходы тушения возбужденных состояний инициаторов мономерами оценивали с помощью флеш-фотолиза. Установлено, что диакрилаты интенсифицируют сшивание ПЭ и ПП. При этом прослеживается зависимость эффективности сшивания от донорно-акцепторных свойств заместителя в молекуле бензофенона. В качестве механизма, лежащего в основе этой зависимости, предложено тушение возбужденных состояний инициатора, включающее образование комплекса с молекулой мономера. В ПП различия в фотоинициирующей способности производных бензофенонов в присутствии мономеров нивелируются. Это связано со снижением подвижности молекул мономеров и инициаторов, затрудняющим образование комплекса между ними за время жизни возбужденного состояния бензофенона.

Образование сетки в полукристаллических полиолефинах позволяет увеличить их устойчивость к растрескиванию, ударную вязкость, снизить ползучесть и улучшить некоторые другие технические показатели [1, 2]. Наиболее радикальным способом интенсификации радиационного и пероксидного сшивания ПЭ [3, 4] и ПП [5, 6] является введение коагентов – полифункциональных мономеров (ПФМ). Преимущественно для этих целей используют триаллилизоцианурат (ТАИЦ) и триаллилцианурат (ТАЦ). Добавки ТАЦ и ТАИЦ увеличивают выходы гель-фракций и при фотохимическом сшивании ПЭ, инициированном бензофеноном и некоторыми другими ароматическими кетонами [7 - 9]. Для создания непрерывного процесса фотохимического сшивания пленочных материалов, получаемых на экструзионном оборудовании, целесообразно использование производных бензофенона, обладающих меньшей летучестью и растворимостью, чем бензофенон. Однако ранее было установлено, что введение тяжелых заместителей наряду с повышением совместимости производных бензофенона приводит к уменьшению их фотоинициирующей способности в ПЭ [11]. Влияние заместителей в инициаторах на сшивание ПЭ в присутствии мономеров ранее не было изучено. В настоящей работе это влияние рассмотрено на системах, включающих производные бензофенона в сочетании с диакрилатами или ТАЦ. Кроме

того, фотоинициирующее действие подобных систем впервые опробовано для сшивания ПП.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали ПЭВД (марка 10204-003, индекс расплава 2, 7) и изотактический ПП (Tatren MD 100, Slovnaft, индекс расплава 3, 7). В качестве фотоинициаторов были выбраны бензофенон, 4-хлорбензофенон, 4,4'-диметилбензофенон, 4-третбутилбензофенон, очистка и синтез которых описаны в работе [12]. ТАЦ (Fluka A6), бутандиолдиакрилат (БДДА), диэтиленгликольдиакрилат (ДЭГДА) применяли без дополнительной очистки, акриловую кислоту (АК) перегоняли в вакууме для удаления ингибитора. Фотоинициатор и коагент добавляли к гранулам ПЭВД или порошку ПП, затем полученные композиции перемешивали в расплаве, прессовали пленки толщиной 0.35 мм, облучали нефильтрованным светом лампы ДРТ-1000 при различной температуре и определяли выход гель-фракции  $g$  в этих пленках аналогично описанному в работах [8, 9]. По интенсивности поглощения полос в ИК-спектрах пленок на спектрофотометре "Specord M-80" и ее изменению контролировали совместимости и скорости расходования бензофенонов ( $1680 \text{ см}^{-1}$ ); ТАЦ ( $1000$  и  $955 \text{ см}^{-1}$ ); БДДА и ДЭГДА ( $1180 \text{ см}^{-1}$ ) в результате фотохимических и фотоинициированных реакций. По скорости десорб-

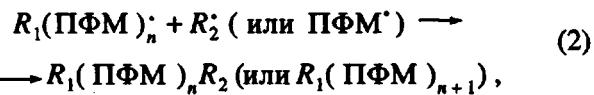
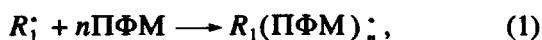


**Рис. 1.** Кинетика гелеобразования при фотоинициированном сшивании ПЭ. а: 1, 2 – бензофенон; 3, 4 – 4,4'-диметилбензофенон; 5 – хлорбензофенон; 6 – 4,4'-дихлорбензофенон; 7 – 4-третбутилбензофенон; 1, 3, 5, 7 – в отсутствие коагентов; 2, 4, 6 – в присутствии 2% ТАЦ; б: 1, 4 – бензофенон; 2, 5 – 4-хлорбензофенон; 3, 6 – 4,4'-диметилбензофенон; 7 – 4-третбутилбензофенон; 1 - 3 – в присутствии 3% БДДА, 4 - 7 – ДЭГДА; g – выход гель-фракции.

ции бензофенона и ПФМ из полимерной матрицы рассчитывали коэффициенты диффузии этих соединений [12]. Исследования тушения инициаторов мономерами проводили в растворах методами флеш-фотолиза [13].

Из рис. 1а видно, что выходы гель-фракции при сшивании ПЭ, фотоинициированным бензофеноном, выше, чем для производных бензофенона. В этом проявляется возрастание клеточно-го эффекта, препятствующего распаду радикальных пар, возникающих при фотовосстановлении инициатора, по мере снижения подвижности молекул и соответствующих кетильных радикалов в ряду бензофенон > 4-хлорбензофенон > 4-третбутилбензофенон  $\approx$  4,4'-диметилбензофенон [11].

Введение в ПЭ добавок ТАЦ приводит к увеличению эффективности фотохимического сшивания, а различия в инициирующей способности рассмотренных производных бензофенона в значительной степени нивелируются (рис. 1а). Как было показано ранее, ускоряющее действие ТАЦ и других ПФМ вызвано действием ряда факторов [7-9]. Например, присоединение ПФМ к неустойчивым макрорадикалам, образованным в местах ветвления цепей или на их напряженных участках, предотвращает разрыв макромолекул. Однако более значимым процессом является образование привитых цепей ПФМ, имеющих свободные двойные связи

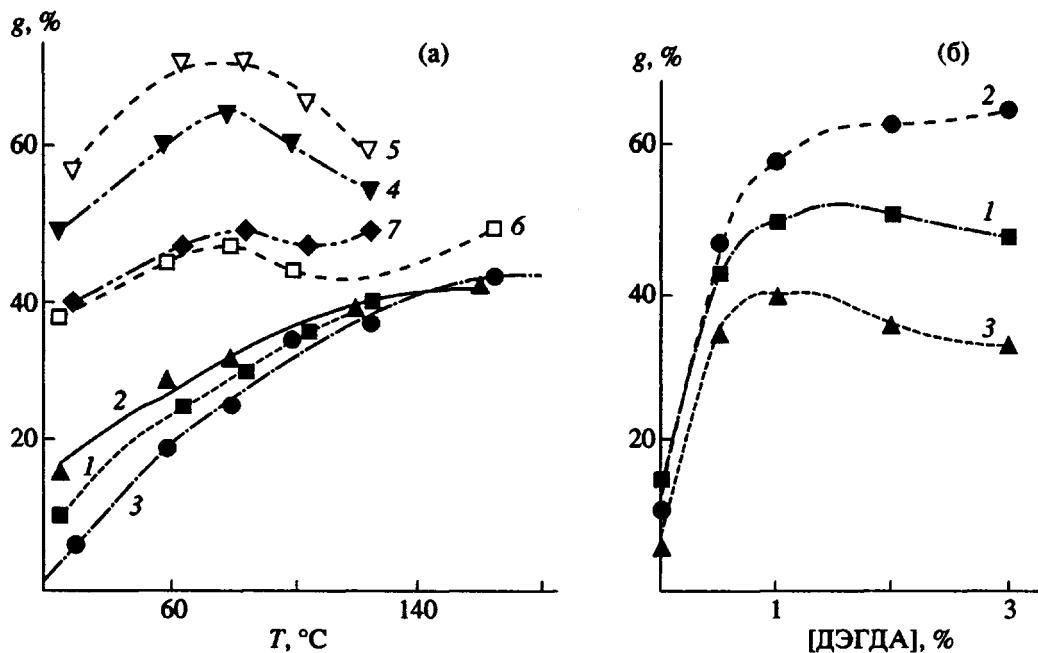


которые, присоединяя алкильные макрорадикалы, образуют каркасную сшитую структуру [9]. При этом сохраняются радикальные центры, способные участвовать в реакциях образования дополнительных узлов



Следует учесть, что, поскольку в реакциях (1) - (4) основное участие принимают макрорадикалы и функциональные группы привитых цепей ТАЦ, для их протекания вероятно преобладание диффузионного режима [14]. Это, по-видимому, является основной причиной ослабления зависимости выходов гель-фракции в присутствии ПФМ от исходной концентрации инициатора [8, 9], т.е. от скорости инициирования. Тем же, по-видимому, объясняется нивелировка различий в фотоинициирующей способности производных бензофенона в присутствии ТАЦ (рис. 1а).

Введение акриловых ПФМ оказывает ускоряющее действие на фотохимическое сшивание ПЭ, в целом не уступающее влиянию ТАЦ (рис. 1б). Однако, в противоположность системам с ТАЦ, выходы гель-фракции возрастают по мере увеличения акцепторных свойств заместителя



**Рис. 2.** Влияние температуры (а) и концентрации ДЭГДА (б) на выход гель-фракции при фотоинициированном сшивании ПЭ. а: 1, 4 – бензофенон, 2, 5 – 4-хлорбензофенон; 3, 6 – 4,4'-диметилбензофенон; 7 – третбутилбензофенон. 1 - 3 – до введения БДДА в качестве коагента, 4 - 7 – после его введения. б: концентрации ДЭГДА в образцах при сшивании фотоинициированным бензофеноном (1), 4-хлорбензофеноном (2) и 4,4'-диметилбензофеноном (3).

в молекуле бензофенона. Наиболее эффективным оказывается 4-хлорбензофенон, затем следует бензофенон, а наименьшую фотоинициирующую способность, как и в отсутствие ПФМ, проявляют 4,4'-диметилбензофенон и 4-третбутилбензофенон.

Повышение содержания диакрилатов сверх 1% практически не вызывает увеличения выходов гель-фракции при фотохимическом сшивании ПЭ, однако способствует более яркому проявлению различий в эффективности производных бензофенона (рис. 2а). Рост температуры, при которой осуществляется УФ-облучение, приводит к повышению скорости сшивания и нивелировке различий в фотоинициирующей способности изученных инициаторов в композициях без ПФМ (рис. 2б) или содержащих добавки ТАЦ [9]. Иначе реагируют на нагрев при экспонировании композиции, содержащие диакрилаты. Выходы гель-фракции меняются относительно мало, проявляя максимумы в области 80°C, а различия в эффективности сшивания в присутствии разных производных бензофенона с увеличением температуры сохраняются (рис. 2б).

Скорость расходования двойных связей в диакриатах в процессе фотохимического сшивания ПЭ максимальна на начальной стадии УФ-облучения (рис. 3а). После 50%-ной конверсии она замедляется, что является следствием нарастания диффузионных ограничений, поскольку на этих

стадиях расходуются преимущественно свободные двойные связи на привитых цепях. Степень конверсии двойных связей ДЭГДА и БДДА зависит от донорно-акцепторных свойств заместителя в молекуле бензофенона, использованного как фотоинициатор, сходным образом с выходами гель-фракции (рис. 1б, 3а).

Было также оценено влияние добавок акрилатов на скорости конверсии производных бензофенона под действием УФ-света. Установлено, что увеличение концентрации ДЭГДА или БДДА приводит к снижению этих скоростей, которое сильнее всего проявляется в случае алкилзамещенных бензофенона (рис. 3б). Следует отметить, что поглощение акрилатов в УФ-области слишком мало для того, чтобы обеспечить существенный экранирующий эффект.

Таким образом, при фотохимическом сшивании ПЭ в присутствии акриловых ПФМ выход гель-фракции и степень конверсии двойных связей ПФМ увеличиваются, а негативное влияние ПФМ на скорость фотовосстановления инициаторов нарастает в ряду 4-третбутилбензофенон  $\approx$  4,4'-диметилбензофенон < бензофенон < < 4-хлорбензофенон. Аналогичный характер зависимости скорости фотополимеризации некоторых акрилатов и метакрилатов от природы заместителя в молекуле инициатора – бензофенона фиксировали ранее в растворах [13]. Выявленные зависимости эффективности фотоинициированных

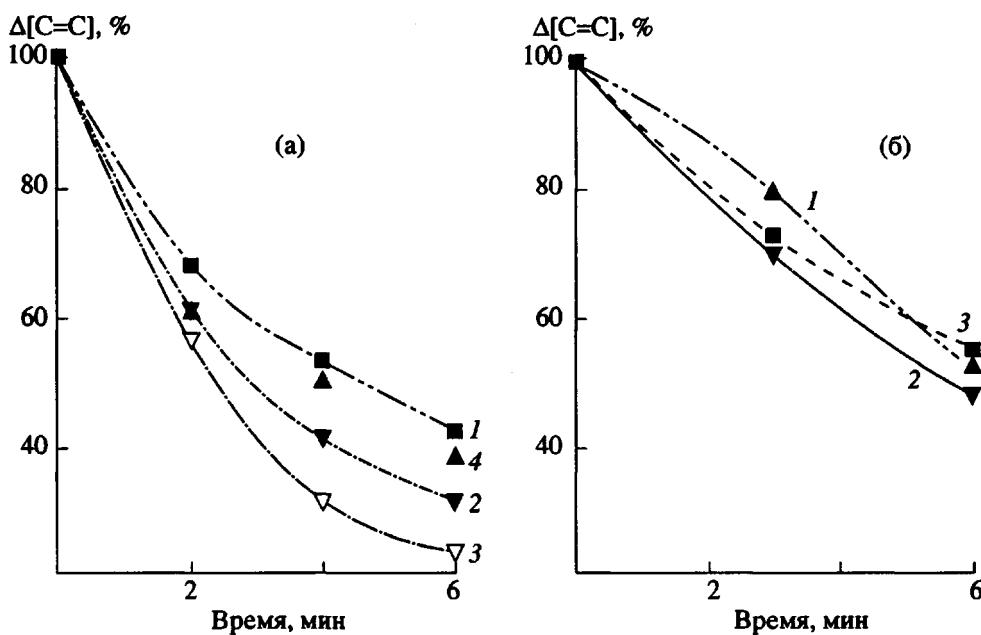


Рис. 3. Кинетика расходования акрильных групп ДЭГДА (1 - 3) и БДГДА (4) при использовании 4,4'-диметилбензофенона (1, 4), бензофенона (2) и 4-хлорбензофенона (3) в качестве инициаторов: а – ПЭ, б – ПП.

процессов от донорно-акцепторного характера заместителей в бензофеноне, наиболее вероятно, являются следствием тушения мономером возбужденных состояний бензофенона [15].

Для проверки этого предположения методом флеш-фотолиза было изучено влияние БДГДА, ТАЦ, а также акриловой кислоты на фотовосстановление производных бензофенона в гексане, данные по которому приведены на рис. 4. Установлено, что по мере увеличения в растворе содержания акрилатов выход семихионных радикалов уменьшается, что свидетельствует об их ингибирующем действии в процессе фотовосстановления бензофенонов. Кроме того, это ингибирующее действие зависит от заместителя в молекуле бензофенона и согласуется с рядом активности, который был получен в ПЭ, содержащем акриловые ПФМ.

Закономерное влияние заместителей на эффективность тушения возбужденных состояний бензофенона не может быть объяснено в рамках обычного обменно-резонансного переноса энергии, поскольку изменение энергии триплетных уровней и времен жизни триплетных состояний  $T^*$  в этих производных незначительно и не совпадает качественно с характером полученных зависимостей [16, 17]. Более вероятным представляется образование комплекса между  $T^*$ -бензофеноном и мономером, в котором происходит обратимый перенос электронной плотности и тушение возбужденного состояния бензофенона [15]. Подтверждением вывода о тушении через образование комплекса является корреляция между эффективностью тушения и величинами  $\sigma$ -констант заместителей Гамметта в бензофено-

не. Отсутствие характерных изменений спектров поглощения бензофенона в присутствии ПФМ указывает на то, что подобный комплекс в основном состоянии не существует [15].

Из рис. 4 видно, что акриловая кислота является несколько более эффективным акцептором энергии возбуждения  $T^*$ -бензофенона. С другой стороны, введение в раствор добавок ТАЦ практически не ингибирует процесс фотовосстановления бензофенона. Следующим фактором, лежащим в основе различий в поведении систем, содержащих акрилаты или ТАЦ, является существенная разница диффузионной подвижности этих мономеров (таблица), что уменьшает вероятность сближения молекул бензофенона и ТАЦ для образования комплекса за время жизни бензофенона.

Эффективность сшивания ПП, фотоинициированного производными бензофенона, оказалась существенно ниже, чем в ПЭ (рис. 5). Этот результат можно легко объяснить, исходя из высоких выходов  $\beta$ -разрывов третичных макрорадикалов, образующихся при фотовосстановлении бензофенона в ПП. Неожиданностью явился относительно слабый ускоряющий эффект ТАЦ в ПП, поскольку, в отличие от ПЭ, более важное значение приобретает стабилизация образовавшихся неустойчивых макрорадикалов вследствие взаимодействия с ТАЦ. Спектры поглощения и испускания бензофенона в ПП и в ПЭ сходны по форме, но в ПП имеется небольшой ( $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ ) гипсохромный сдвиг полос, вызванный увеличением жесткости полипропиленовой матрицы. Не отличаются и спектральные изменения при

фотовосстановлении производных бензофенона, хотя скорость этих превращений оказывается в ПП в 1.4 - 1.5 раза ниже, чем в ПЭ. В то же время скорость конверсии аллильных групп ТАЦ при 30°C в начальные периоды облучения только в 1.2 - 1.3 раза ниже, чем в ПЭ. Предельные степени конверсии аллильных групп ТАЦ в ПП (50 - 60%) ниже, чем в ПЭ (40 - 45%) и в значительно меньшей степени увеличиваются с температурой. Это указывает на то, что хотя прививка ТАЦ в ПП и происходит с достаточной эффективностью, но выходы реакций (3) и (4), приводящих к разветвлению привитой цепи и образованию каркасных структур, которые объединяют макромолекулы в сетку, ниже, чем в ПЭ. При экстракции образцов с целью удаления гомополимеров ТАЦ было также установлено, что их выход в ПП выше, чем в ПЭ, что также снижает эффективность сшивания ПП.

Существенно более эффективными для интенсификации фотохимического сшивания ПП оказываются диакрилаты (рис. 5). При этом не наблюдается существенных различий при использовании различных производных бензофенона или замене БДДА на ДЭГДА.

Увеличение температуры УФ-облучения до 80°C способствует повышению выходов гель-фракции в ПП независимо от содержания в них ПФМ. При дальнейшем росте температуры облучения эффективность фотохимического сшивания снижается. В большей степени это проявляется с увеличением продолжительности экспонирования (рис. 6а). Причиной разного влияния температуры на фотохимическое сшивание ПП и ПЭ является то, что в ПП при  $T > 100^\circ\text{C}$  намного более резко нарастают выходы фотоинициированных разрывов и окисления макромолекул [19].

Повышение исходного содержания диакрилатов вплоть до 3% вызывает монотонный рост выходов гель-фракции в ПП (рис. 6б). Найденные различия в концентрационных зависимостях по сравнению с ПЭ (рис. 2б) обусловлены более

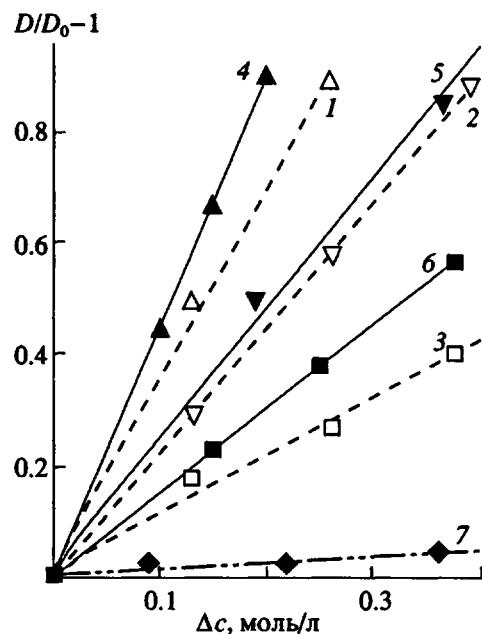


Рис. 4. Зависимость интенсивности в максимуме полосы поглощения кетильного радикала 4,4'-диметилбензофенона (1, 4, 7), бензофенона (2, 5), 4,4'-дихлорбензофенона (3, 6) в гексане при фреш-фотолизе от концентрации БДДА (1 - 3), АК (4 - 6) и ТАЦ (7).

высокой совместимостью акрилатов в ПП по сравнению с ПЭ (таблица). Введение ПФМ, как и других низкомолекулярных донаторов, в концентрациях, существенно превышающих предел совместимости, способствует выделению их избытка в микрофазы и удалению части донаторов из пленки за счет диффузии и десорбции с поверхности. Очевидно, что при УФ-облучении в микрофазах ПФМ преимущественно должен образовываться гомополимер, что снижает эффективность действия ПФМ при фотохимическом сшивании.

Скорость конверсии под действием УФ-облучения акрилатных групп ПФМ в ПП доста-

коэффициенты диффузии  $D$  и растворимость  $S$  при 25°C производных бензофенона и коагентов в ПЭ и ПП, а также константы Гамметта заместителей в производных бензофенона

Донант	$D \times 10^{10}, \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	$S \times 10^2, \text{моль/кг}$	$D \times 10^{10}, \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	$S \times 10^2, \text{моль/кг}$	$\sigma$ [18]
	ПЭ		ПП		
Бензофенон	2.6	0.5	0.8	1.1	0
4-Хлорбензофенон	1.1	0.7	0.4	1.2	+0.23
4-Третбутилбензофенон	0.25	1.4	-	-	-0.197
4,4'-Диметилбензофенон	0.15	1.2	0.04	2.0	-0.34
ТАЦ	2.8	0.3*	0.4	0.5*	
БДДА	12.2	0.3*	-	0.8*	
ДЭГДА	14.6	0.5*	2.1	1.2*	

\* В процентах.

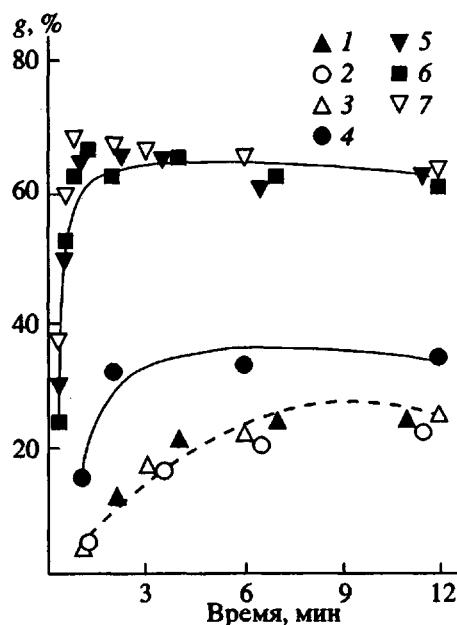


Рис. 5. Кинетика гелеобразования при сшивании ПП, фотоинициированном бензофеноном (1, 4), 4,4'-дихлорбензофеноном (2), 4,4'-диметилбензофеноном (3, 7) и 4-хлорбензофеноном (6) до (1-3) и после введения ТАЦ (4) и ДЭГДА (5, 7); 8 — выход гель-фракции.

точно слабо зависит от электроакцепторных свойств заместителей в производных бензофенона, используемых в качестве фотоинициатора (рис. 7а), а скорости фотовосстановления бензофенона, 4-хлорбензофенона и 4,4'-диметилбензофенона в присутствии ДЭГДА и БДДА в ПП уменьшаются в значительно меньшей степени, чем в ПЭ (рис. 7б).

Сравнение экспериментальных данных по фотохимическому сшиванию ПЭ и ПП в присутствии ПФМ указывает на существование двух важных различий, требующих дополнительного обсуждения. Во-первых, относительно высокая эффективность диакрилатов по сравнению с ТАЦ в ПП, в отличие от ПЭ. Во-вторых, значительная нивелировка различий в инициирующей активности производных бензофенона, содержащих заместители с противоположными донорно-акцепторными свойствами.

Как отмечалось, снижение эффективности ТАЦ в ПП связано с повышением выхода гомополимеров и относительно слабым участием привитых цепей в формировании каркасных структур в соответствии с реакциями (3) и (4). По всей видимости, это объясняется тем, что если в ПЭ реакции (3) и (4) конкурируют в основном с процессом рекомбинации макрорадикалов, являющимся также бимолекулярным и в равной степени ограниченным слабой подвижностью полимерной матрицы, то в ПП реализации этих

реакций препятствует мономолекулярная деструкция макрорадикалов, не ограниченная диффузионными факторами. С деструкцией макрорадикалов ПП, очевидно, достаточно успешно способны конкурировать лишь процессы присоединения низкомолекулярных ПФМ по реакции (1). Образующиеся при этом макрорадикалы являются более устойчивыми, и уже сами, по-видимому, могут участвовать в процессах присоединения к привитым молекулам ПФМ:



При переходе от ПЭ к матрице ПП коэффициенты диффузии как более подвижного БДДА, так и менее подвижного ТАЦ уменьшаются (таблица), а разница между ними растет. Это должно приводить к тому, что в ПП вероятность реакций (1) и, как следствие, реакций (5) для БДДА относительно ТАЦ повышается. Кроме того, играет существенную роль и то, что совместимость диакрилатов с ПП в ~2.5 раза выше, чем для ТАЦ (таблица). Благодаря этому ДЭГДА и БДДА оказываются более равномерно распределенными в аморфных областях ПП, в которых в результате фотоинициированных процессов генерируются макрорадикалы. Наконец, реакционная способность акрильной двойной связи существенно выше, чем аллильной. Комплекс этих причин, очевидно, и определяет более высокую эффективность присоединения диакрилатов к макрорадикалам ПП, а соответственно и их большую по сравнению с ТАЦ эффективность в интенсификации фотохимического сшивания. Подобное увеличение различий в промотирующем эффекте между акрилатами и ТАЦ наблюдалось также при радиационном сшивании ПЭ и ПП [6].

Нивелировка различий в фотоинициирующей способности производных бензофенона в присутствии диакрилатов при сшивании ПП, очевидно, обусловлена менее активной по сравнению с ПЭ дезактивацией молекул инициатора. Поскольку электронные характеристики возбужденных уровней донора и акцептора при переходе от ПЭ к матрице ПП практически не меняются, единственной причиной уменьшения эффективности тушения производных бензофенона диакрилатами может быть снижение подвижности этих молекул (таблица). Это в свою очередь соответствует предположению об образовании комплекса ПФМ и производного бензофенона в триплетном состоянии. Изменения вероятностей встречи молекул акцептора и донора за время жизни триплетного состояния последнего возможно оценить, используя уравнение Смолуховского. Из данных таблицы следует, что в ПЭ коэффициенты диффузии диакрилатов существенно выше, чем для производных бензофенона. В результате константы скорости соударения должны быть приблизительно равны между собой и определяться значениями  $D_{\text{БДДА}}$  или  $D_{\text{дэгда}}$ . При переходе к ПП

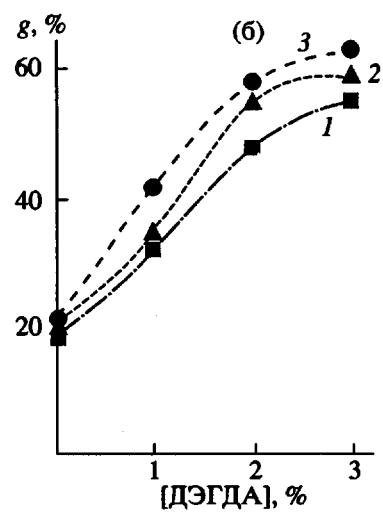
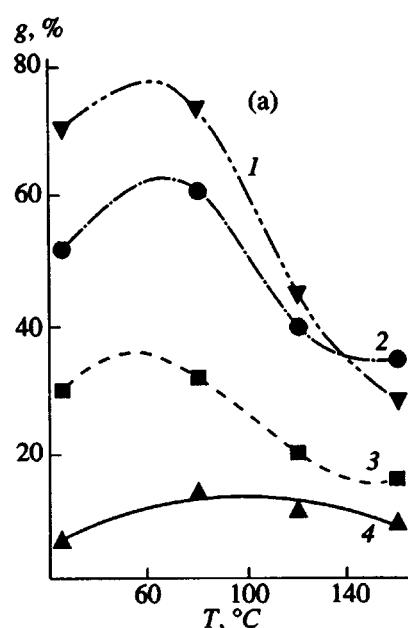


Рис. 6. Зависимость выхода гель-фракции  $g$  в ПП от температуры (а) и от концентрации ДЭГДА (б). а: 1, 3 – бензофенон, 2, 4 – бензофенон с ДЭГДА; время экспонирования 1 (1, 2) и 6 мин (3, 4); б: 1 – бензофенон, 2 – 4-хлорбензофенон, 3 – 4,4'-диметилбензофенон.

подвижность диакрилатов снижается в значительно большей степени, чем для бензофенона, т.е. суммы коэффициентов диффузии, входящие в уравнение Смолуховского, начинают заметно отличаться. Отношение сумм  $D$  для пар бензофенона, 4-хлорбензофенона и 4,4'-диметилбензофенона с ДЭГДА в ПЭ и в ПП оказываются равными соответственно 5.9, 6.3 и 7. Таким образом, вероятность соударений молекул 4,4'-диметилбензофенона с ДЭГДА оказывается минимальной. К этому следует добавить, что вероятность

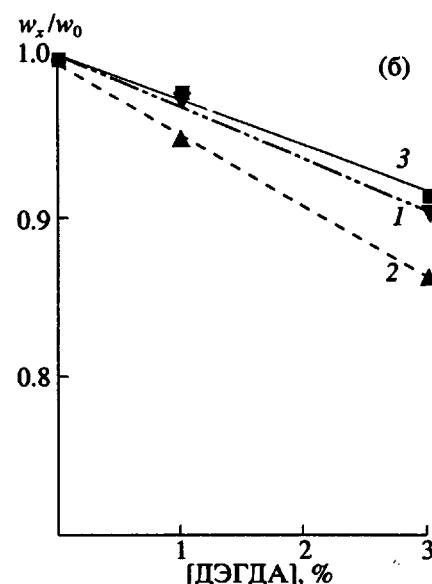
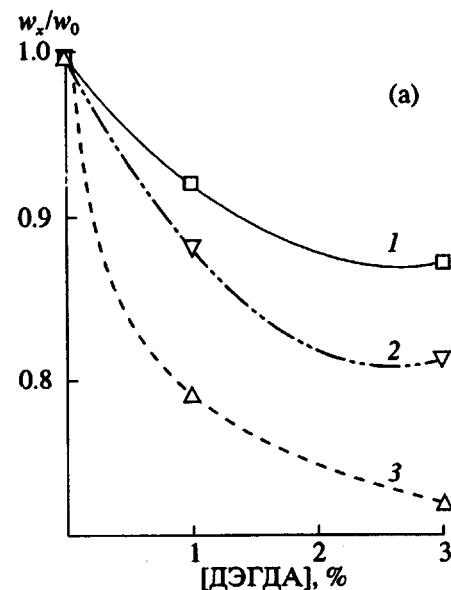


Рис. 7. Зависимость скорости фотопревращения 4-хлорбензофенона (1), бензофенона (2) и 4,4'-диметилбензофенона (3) от концентрации ДЭГДА в пленке ПЭ (а) и ПП (б).  $w_0$  и  $w_x$  – скорость реакции в отсутствие добавки и с добавкой соответственно.

образования комплекса, по-видимому, зависит еще и от вращательной диффузии реагентов [14], что должно понизить вероятность дезактивации замещенных бензофенона в ПП относительно бензофенона. Это подтверждается экспериментальными данными, согласно которым выходы гель-фракции и степень конверсии акрильных связей ДЭГДА в ПП в присутствии бензофенона наименьшие, а падение скорости его фотовосстановления при увеличении концентрации ДЭГДА наиболее заметно.

Было установлено, что акриловые мономеры активно интенсифицируют фотохимическое сшивание ПЭ и ПП. Их использование в ПЭ приводит к проявлению зависимости эффективности сшивания от донорно-акцепторных свойств заместителя в молекуле инициатора – бензофенона. Полученные данные указывают на то, что это является результатом дезактивации триплетных состояний молекул бензофенона акриловыми мономерами, происходящей через образование комплекса в возбужденном состоянии. В ПП вследствие нарастания диффузионных ограничений вероятность образования подобных комплексов уменьшается, а зависимость фотопицелирующей способности производных бензофенона от их донорно-акцепторных свойств исчезает.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mukherjee A.K., Gupta B.D., Sharma P.K. // J. Macromol. Sci. 1986. V. 26. № 3. P. 415.
2. Lazar M., Rado R., Rychly J. // Adv. Polym. Sci. 1990. V. 95. № 2. P. 149.
3. Patel J.N. // Radiat. Phys. Chem. 1979. V. 14. № 3 - 6. P. 729.
4. Chodak I., Romanov A., Ratzsch M., Haudel G. // Acta Polymerica. 1987. V. 38. № 12. P. 672.
5. Capla M., Lazar M., Pfichortova A. // Chem. zvesti. 1983. V. 37. № 4. P. 561.
6. Nojiri A., Sawasaki T. // Radiat. Phys. and Chem. 1985. V. 26. № 3. P. 339.
7. Замотаев П.В., Андреев В.Л., Стрельцова З.О., Качан А.А., Моев А.Г. // Пласт. массы. 1988. № 12. С. 29.
8. Chen Y.L., Ranby B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 10. P. 4051.
9. Замотаев П.В., Митюхин О.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 413.
10. Yan Quing, Ranby B. // Polym. Eng. and Sci. 1992. V. 32. № 19. P. 1433.
11. Замотаев П.В., Гранчак В.М., Лицов Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2652.
12. Замотаев П.В., Лицов Н.И., Николаевская В.И., Качан А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 813.
13. Гранчак В.М. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: Институт физ. химии АН УССР, 1977.
14. Mita I., Horie K. // J. Macromol. Sci. C. 1987. V. 27. № 1. P. 91.
15. Гранчак В.М., Кондратенко В.А., Шерстюк В.П., Дилунг И.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1865.
16. Leigh M.J., Arnold D.R., Hemphreys R.W.R., Wong P.C. // Can. J. Chem. 1981. V. 58. № 23. P. 2537.
17. Wagner P.J., Trumann R.J., Scaiano J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 24. P. 7093.
18. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1966.
19. Grassie N., Leeming W.B.H. // ACS. Symp. Ser. 1976. V. 25. P. 367.

## Photochemical Cross-Linking of Polypropylene and Low-Density Polyethylene in the Presence of Acrylic Monomers

P. V. Zamotaev\*, E. V. Shibirin\*, and V. M. Granchak\*\*

\*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, Ukrainian Academy of Sciences,  
Murmanskaya ul. 1, Kiev, 252660 Ukraine

\*\*Institute of Physical Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences,  
pr. Nauki 31, Kiev, 252028 Ukraine

**Abstract** – The effects of diethyleneglycol diacrylate and butanediol diacrylate on the efficiency of photo-induced cross-linking of PE and PP in the presence of benzophenone, 4-chlorobenzophenone, 4-*tert*-butylbenzophenone, and 4,4'-dimethylbenzophenone were studied. The efficiencies of photochemical and photo-induced processes were assessed on the basis of gel fraction yields, conversion of the double bonds of the monomers, and initiator consumption rates. Quenching yields for quenching of the excited states of the initiators by the monomers were estimated using flash photolysis. It was found that diacrylates promote the cross-linking of PE and PP. The cross-linking efficiency was found to be controlled by the donor-acceptor properties of the substituent in the molecule of benzophenone. Quenching of the excited states of initiator involving the formation of complex with a molecule of monomer was suggested as a mechanism accounting for this relationship. In PP, there was almost no difference in photoinitiating ability of benzophenone derivatives in the presence of the monomers. This may be due to reduced mobility of the molecules of the monomers and initiators hindering the formation of complex between them during the life-time of the excited state of benzophenone.