

стали ПУ, наполненных А-175, АЭГ, АДЭГ, АТЭГ (рис. 3), показывает, что с возрастанием молекулярной массы гликоля, модифицирующего поверхность наполнителя, наряду с увеличением подвижности цепей ПУ, повышается прочность адгезионной связи полимера с металлом. Очевидно, при пластификации полимера в рассматриваемом нами случае существует зависимость между адгезионной прочностью и молекулярной подвижностью. Следовательно, модификация наполнителя химически связанными с его поверхностью органическими молекулами приводит к изменению взаимодействия не только полимера с наполнителем, но и полимерного композиционного материала с субстратом.

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 304 с.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах.— Киев: Наук. думка, 1980.— 260 с.
3. Фабуляк Ф. Г., Попов И. А., Куценко О. М. Исследование диэлектрической и ЯМР-релаксации в зависимости от характера межмолекулярных связей в полиуретанах.— Синтез и физико-химия полимеров, 1974, вып. 13, с. 72—75.
4. Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С. Исследование молекулярной подвижности в поверхностных слоях полиуретанов.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1970, 12, № 4, с. 738—752.
5. Куксин А. Н., Сергеева Л. М. Метод определения квазиравновесной работы адгезии.— В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев, 1975, с. 146—154.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила  
1 февраля 1982 г.

УДК 541.144:678.742.2

## ФОТОРЕАКТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ В РЕАКЦИИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ХЛОРИСТЫМ СУЛЬФУРИЛОМ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СШИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Л. А. Негиевич, З. О. Стрельцова

Серосодержащие соединения являются эффективными сенсibilизаторами фотохимического сшивания полиолефинов [1, 2], придающими полимерам целый комплекс положительных свойств: улучшенные прочностные характеристики, повышенную стойкость к термо-, светостарению и др. Однако сенсibilизирующая способность таких продуктов изучена недостаточно. Поэтому в качестве сенсibilизатора фотохимического сшивания полиэтилена и был выбран хлористый сульфурил.

В опытах использовали полиэтиленовые пленки марки 15802—020 и свежеперегранный  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , который вводили в полимер адсорбцией из паровой фазы при комнатной температуре. Источниками света для фотохимического инициирования процесса служили ртутные лампы БУВ-30-П и ПРК-2, работу которых контролировали уранилоксалатным актинометром. При определении порядка реакции по интенсивности действующего света последнюю уменьшали металлической сеткой в два раза. Показателем сшивания полиэтилена служила его растворимость в кипящем ксилоле. ИК- и УФ-спектры записывали соответственно на спектрофотометрах UR-20 и СФ-26.

Результаты эксперимента показали, что сорбированный полиэтиленовой пленкой хлористый сульфурил при облучении ее УФ-светом сенсibilизирует процессы сшивания макромолекул. Максимальный выход гель-фракции составлял 65—70%. Степень фотохимического сшивания обуславливалась интенсивностью и временем облучения. Изучение кинетических закономерностей процесса (рис. 1) показало, что скорость его, рассчитанная для начальных участков кривых гелеобразования, пропорциональна интенсивности света в первой степени. Такая зависимость характерна для одноквантовых реакций. При определении длинноволновой границы действующего света было обнаружено, что

свет лампы ПРК-2, профильтрованный через оконное стекло ( $\lambda > 313$  нм), не инициировал процесс сшивания. Облучение УФ-светом лампы БУВ-30-П, дающей 80 % излучения с длиной волны 253,7 нм, поглощаемого хлористым сульфурилом в синглетном состоянии, продуцировало небольшой выход гель-фракции. Однако одновременное действие света двух источников, а также последовательное включение их привело к существенному увеличению выхода реакции (таблица). Из этого следует, что при облучении УФ-светом ( $\lambda = 253,7$  нм) образуется

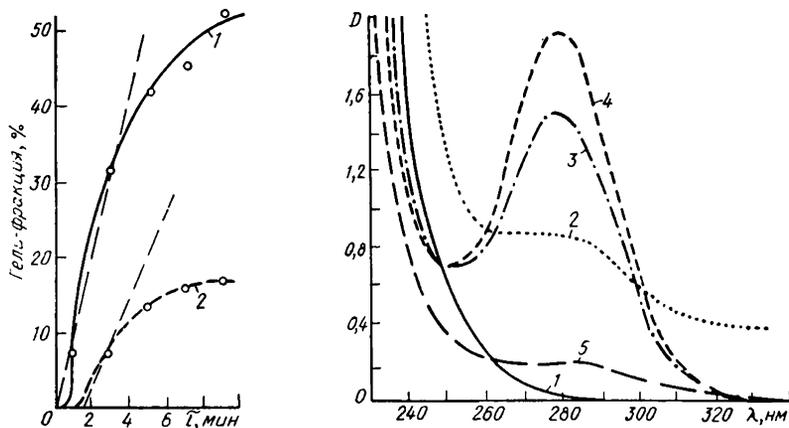


Рис. 1. Кинетические кривые фотохимического сшивания полиэтилена хлористым сульфурилом при облучении светом разной интенсивности лампы ПРК-2: 1 —  $1,2 \cdot 10^6$ ; 2 —  $0,6 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>2</sup>·с.

Рис. 2. УФ-спектры 0,1 %-го раствора  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в гексане (кюветы герметичные): 1 — исходного раствора; 2 — после облучения 10 мин нефильтрованным светом лампы БУВ-30-П ( $I = 0,9 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>2</sup>·с); 3, 4 — соответственно через 90 и 140 ч после облучения; 5 — после вскрытия кюветы.

промежуточный фотопродукт, который и поглощает свет в длинноволновой области спектра ( $\lambda > 313$  нм). Более высокий выход гель-фракции при последовательном включении двух источников света позволил предположить, что фотопродукт представляет собой образующееся во времени индивидуальное, довольно стойкое соединение. Это подтвердили опыты по изучению зависимости выхода гель-фракции от интервала между выключением лампы БУВ-30-П и включением ПРК-2 (полиэтиленовые пленки с сорбированным  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  облучали по 5 мин светом ламп БУВ-30-П —  $I = 0,9 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>2</sup>·с и ПРК-2 с  $\lambda > 313$  нм —  $I = 1,2 \times 10^6$  Дж/м<sup>2</sup>·с):

Интервал, мин	0	2	5	10	15	20	30	45	60	90	120
Гель-фракция, %	46	45	35	30	26	25	26	32	28	24	27

Как видно из приведенных данных, увеличение промежутка времени до 10 мин приводит к снижению выхода гель-фракции примерно на 1/3. Затем как бы устанавливается равновесие и даже через 120 мин срабатывает фотопродукт, поскольку выход реакции выше, чем при облучении светом одной лампы БУВ-30-П (см. таблицу).

Модельные исследования в гексане позволили наблюдать в ходе фотохимических превращений с участием хлористого сульфурила (0,1 %-ный раствор) возникновение газообразных продуктов. Методом УФ-спектроскопии в результате УФ-облучения в герметичных кюветках было отмечено последующее появление в темновых условиях полосы 290 нм, которая исчезала при вскрытии кюветы (рис. 2). Повторное облучение в тех же условиях снова приводило к образованию продукта с максимумом поглощения 290 нм, однако интенсивность его была намного ниже. Аналогичные изменения наблюдали и в УФ-спектрах полиэтилена с сорбированным хлористым сульфурилом, если опыты проводили в герметичных условиях. Полоса 290 нм и была отнесена к промежуточному фотопродукту.

По данным ИК-спектроскопии во время реакции было обнаружено появление полос 560, 580, 630 и 1160 см<sup>-1</sup>, обусловленных колебаниями C—S, C—Cl связей и сульфохлоридных или SO<sub>2</sub>-группировок [3]. Это позволило считать, что фотопродукт представляет собою соединение, образующееся из SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при фотолизе его S—Cl связей.

**Влияние характера облучения полиэтиленовых пленок, содержащих SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, на выход гель-фракции\***

Источник света	Включение ламп	Гель-фракция, %
ПРК-2	БУВ-30-П не включена	0
БУВ-30-П	ПРК-2 не включена	12
БУВ-30-П и ПРК-2	Одновременное	28
БУВ-30-П и ПРК-2	Последовательное	47

\* Облучение образцов 5 мин светом ламп БУВ-30-П ( $I=0,9 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>2</sup>·с) и ПРК-2 с  $\lambda > 313$  нм ( $I=1,2 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>2</sup>·с)

Таким продуктом, по всей видимости, является сернистый ангидрид, так как его свойства совпадают со свойствами фотопродукта: SO<sub>2</sub> газообразен, в УФ-области имеет интенсивную полосу при 290 нм [4], фотохимически активен, благодаря чему выступает сенсibilизатором фотохимического сшивания полиолефинов [2]. Он может подвергаться фотохимическим превращениям и под действием света с  $\lambda > 313$  нм, поскольку, согласно [4], обладает поглощением и при 360 нм, не проявляющимся в УФ-спектрах при низкой концентрации SO<sub>2</sub> из-за малого коэффициента экстинкции. Тогда увеличение выхода гель-фракции при подключении второго источника света с  $\lambda > 313$  нм становится понятным: сернистый ангидрид является дополнительным сенсibilизатором процесса. Образованием SO<sub>2</sub> обусловлено, очевидно, отмеченное повышение светостойкости полиэтилена, фотохимически модифицированного в присутствии SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Исчезновение максимума 290 нм при вскрытии кюветы связано не с окислением продукта, как можно было предполагать, а с уменьшением его концентрации в связи с выходом сернистого ангидрида в окружающее пространство. Нарастание интенсивности полосы 290 нм при повторном облучении можно объяснить дальнейшим продуцированием SO<sub>2</sub> из незатронутых первоначально молекул SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Снижение выхода гель-фракции при включении длинноволнового излучения через 10 мин после выключения лампы БУВ-30-П обусловлено, вероятно, уменьшением концентрации сенсibilизатора в полиэтилене вследствие десорбции с поверхности пленок физически сорбированного SO<sub>2</sub>. Последующий стабильный выход гель-фракции происходит, очевидно, благодаря сенсibilизации процесса фотохимического сшивания полиэтилена фотосорбированным SO<sub>2</sub> [2], концентрация которого остается неизменной.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют, что основными фотореактивными продуктами при фотохимическом сшивании полиэтилена с участием SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> являются и сам хлористый сульфурил, и сернистый ангидрид, образующийся при фотолизе SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

1. Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров.— Киев: Наук. думка, 1973.— 159 с.
2. Фотохимическое взаимодействие сернистого ангидрида с полиэтиленом / А. А. Качан, Г. Я. Боярский, Л. Н. Шаровольская и др.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, 17, № 10, с. 2144—2146.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.— М.: Мир, 1965.— 216 с.
4. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии.— М.: Мир, 1963.— 361 с.

Отделение нефтехимии Института физико-органической химии и углекислоты АН УССР

Поступила  
19 апреля 1982 г.