

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА

О. В. Пацула, В. И. Мышко, А. А. Качан, В. Б. Яковлев

Одним из перспективных методов модификации полиэтилена (ПЭ) является фотохимическое сшивание в присутствии сенсibilизаторов [1]. Эффективные сенсibilизаторы этого процесса — хиноны, наименее изученным из которых является фенантренхинон (ФХ) [2]. Имеется значительное количество работ по фотовосстановлению ФХ в модельных системах [3, 4], однако в полимерной матрице этот процесс почти не исследован. Наиболее подробно механизм фотохимического восстановления ФХ в матрице полиэтилена высокого давления (ПЭВД) изучен в работе [5], согласно которой процесс сшивания ПЭВД в присутствии ФХ не протекает. В отличие от ПЭВД в полиэтилене низкого давления (ПЭНД) присутствуют продукты разложения каталитического комплекса, используемого при его синтезе, которые стимулируют термо- и фотостарение полимера в ближнем ультрафиолете [6]. Литературные данные по модификации полимеров позволяют предположить, что процессы дезактивации каталитического комплекса играют важную роль в процессах фотохимических превращений [6—8]. При этом остатки катализатора (Al_2O_3 , TiO_2) способны фотодегидрировать макромолекулу полимера, что приводит к образованию поперечных связей [7]. Предварительными исследованиями сшивания различных марок ПЭНД в присутствии сенсibilизаторов (хлорантрахинона, антрахинона, бензохинона, фенантренхинона) установлено, что ФХ является весьма эффективным сенсibilизатором фотохимического сшивания ПЭНД. Исследованию некоторых особенностей процесса сшивания ПЭНД в присутствии этого сенсibilизатора и посвящена настоящая работа.

В качестве объектов исследования были выбраны две марки ПЭНД: ПЭ-20906-040 и ПЭ, полученный в присутствии ванадиевого катализатора (ВПЭ) [9] с индексом расплава 3,2. Содержание золы у них составляло 0,05 и 0,29 мас. % соответственно. Образцы для исследований готовили методом горячего прессования согласно ГОСТ 16337-77. Содержание ФХ во всех образцах — 0,2 мас. %. Температура плавления ФХ, очищенного перекристаллизацией из этилового спирта, равна 210°. Образцы облучали вольфрамовой лампой ПЖ-500 со светофильтрами, выделяющими области с длиной волны ≥ 410 нм (ЖС-11), тепловое излучение поглощали с помощью водяного фильтра. Моделирование отдельных процессов превращений ФХ, происходящих в полимере, проводили в гексане или этаноле, деаэрированных вымораживанием в вакууме. УФ-спектры поглощения получали на спектрофотометрах СФ-8 и СФ-16, спектры люминесценции — на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой при 77 К.

Содержание гель-фракции определяли экстракцией кипящим ксилолом в течение 6 ч с добавкой 0,1 % термостабилизатора (агидол, топанол). Погрешность определения гель-фракции — не более 10 %. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе системы «Паулик — Паулик — Эрдеи» в области температур 20—300° при скорости нагрева 2 град/мин.

Механические характеристики определяли на разрывной машине с автоматической записью диаграммы растяжения. Погрешность определения разрывного напряжения составляет не более 10 %, относительного удлинения — 20 %. Облучение пленок толщиной 100 мкм в течение 4 ч приводит к появлению гель-фракции как в ПЭ 209060, так и в ВПЭ (17 и 30 мас. % соответственно). Гель-фракция контрольных образцов, содержащих сенсibilизатор, но необлученных, составляла 1 и 10 мас. % соответственно. Увеличение гель-фракции при введении ФХ в ВПЭ позволяет предполагать, что в образование сшитого полимера вносят вклад

продукты разложения катализатора, а также сенсibilизатор. Данные, характеризующие влияние сшивания при облучении на физико-механические свойства ВПЭ (прочность при растяжении σ_p и относительное удлинение ϵ_p) при 20 и 100°, приведены в таблице. С увеличением времени облучения до 6 ч можно получать пленки с содержанием гель-фракции > 20 мас. %. Прочность при растяжении при этом меняется мало, но происходит падение относительного удлинения, что является дополнительным подтверждением образования в указанных условиях

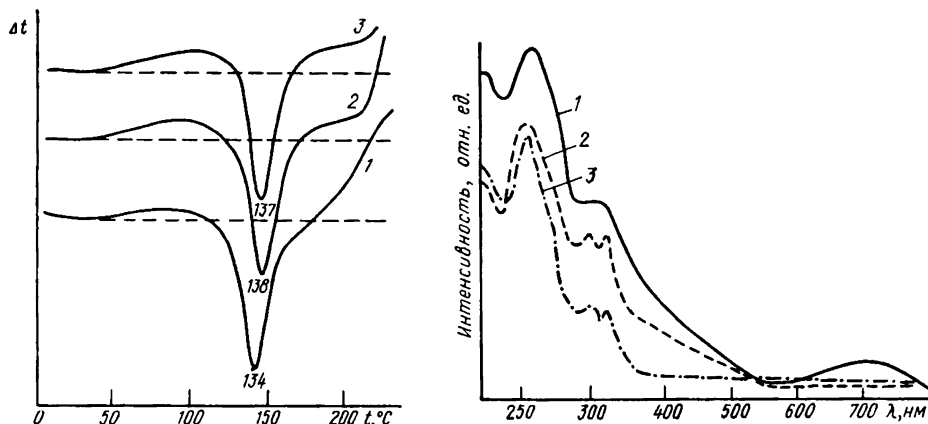


Рис. 1. Термограммы плавления ВПЭ: 1 — исходный ПЭ без ФХ; 2 — после прессования; 3 — после прессования и облучения видимым светом.

Рис. 2. УФ-спектры: 1 — ВПЭ+ФХ исходный образец; 2 — облученный 4 ч видимым светом; 3 — раствор ФХ в этаноле + раствор ФХ в гексане (соотношение 1:1).

сшитого полимера [10]. Особенностью такой системы (ВПЭ—ФХ) является наличие гель-фракции после прессования, что отражается на механических свойствах ВПЭ и свидетельствует о протекании термохимического сшивания ВПЭ в присутствии ФХ. Изменения свойств, происходящие при введении в ВПЭ ФХ, связаны, по-видимому, и с влиянием ФХ на процесс кристаллизации ПЭ, что подтверждается приведенными на рис. 1 дериватограммами плавления кристаллической фазы ФХ. При введении ФХ в полимерную матрицу степень кристалличности, рассчитанная по площади пиков плавления, несколько уменьшается по сравнению с исходным ВПЭ. Аморфизация ПЭНД в присутствии ФХ способствует сшиванию при дальнейшем облучении, которое протекает преимущественно в аморфной фазе [1]. Как следует из термограмм, при горячем прессовании ПЭНД в присутствии ФХ температура начала

Физико-механические свойства пленок ВПЭ

Длительность облучения, ч	σ_p , кг/см ²		ϵ_p , %	Гель-фракция, %
	20°	100°		
0	342	158	129	10
2	358	—	110	18
4	321	—	115	30
6	351	177	83	30
Необлученный*	280	79	115	0

* ВПЭ без ФХ.

термоокислительной деструкции смещается в область более высоких, чем для исходного ПЭ, температур. Это позволяет предполагать, что уже в процессе переработки ПЭНД образуются продукты, которые являются стабилизаторами ПЭ к термоокислительной деструкции. Они могут быть продукты частичного или полного восстановления ФХ и комплекса семихинона ФХ с металлами переменной валентности, при-

сутствующими в ПЭНД [5, 7]. Предположение подтверждается УФ-спектрами, приведенными на рис. 2. В области 620—750 нм наблюдается размытая полоса поглощения, которая в [5] идентифицирована как поглощение, обусловленное образованием комплекса металл — семихинон. Причем эта полоса поглощения отсутствует в исходном ПЭВД, отпрессованном с ФХ. Поскольку в системе ПЭНД — ФХ присутствуют соединения Ti^{4+} , V^{5+} , Al^{3+} , способные к комплексообразованию с восстановленным ФХ [11], можно и в этом случае предположить образова-

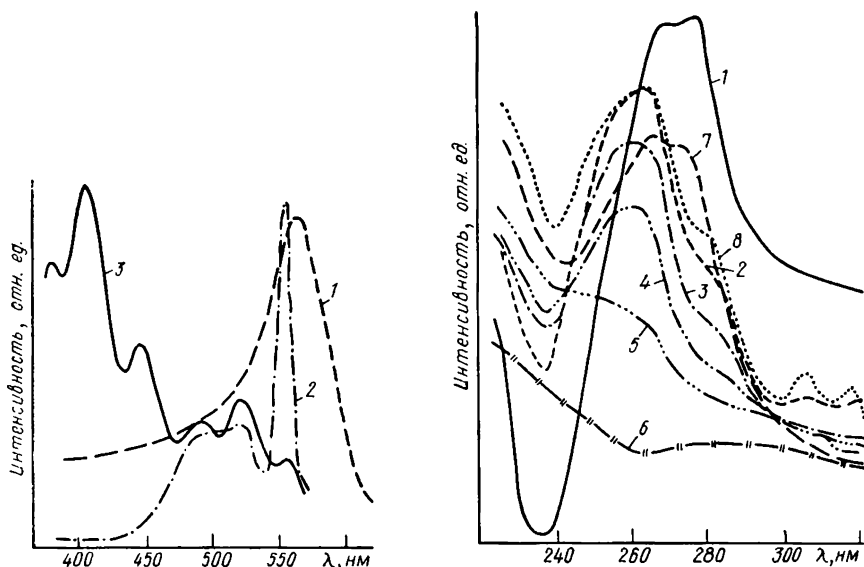


Рис. 3. Спектры люминесценции ПЭНД 20906-040 с ФХ: 1 — ФХ введен в ПЭНД из раствора в хлороформе; 2 — после прессования при 180° в течение 0,5 ч; 3—9, 10-диоксифенантрен.

Рис. 4. Кинетика превращения продуктов фотохимического восстановления ФХ. а — УФ-облучение: 1 — исходный; 2 — облученный 15 с; 3 — 30 с; 4 — 1 мин; 5 — 3 мин; 6 — 15 мин; б — облучение видимым светом: 7 — исходный; 8 — облученный 4 ч.

ние комплекса. Приведенные данные свидетельствуют о том, что при прессовании происходит восстановление ФХ до семихинона, а возможно и более глубокое восстановление до соответствующего гидрохинона. Спектры люминесценции ПЭНД-20906-040 с 0,2 % ФХ приведены на рис. 3. Видно, что при прессовании появляется полоса фосфоресценции ФХ с $\lambda_{\text{макс}} = 560$ нм, которая отсутствует в спектре ФХ, введенном из раствора в хлороформе (кривая 1), и в спектре полностью восстановленного ФХ (9,10-диоксифенантрена) (кривая 3). Она отнесена авторами [5] к триплетному состоянию ФХ. Наличие этой полосы в спектре люминесценции не может быть связано с образованием комплекса семихинона ФХ, стабилизированного металлом (см. рис. 2), и, по-видимому, обусловлено образованием уже при прессовании продуктов взаимодействия ФХ, восстановленного до семихинона или гидрохинона, наряду с образованием комплекса. Возможность подобного восстановления при горячем прессовании полипропилена показана в работе [7]. Авторы наблюдали восстановление хинона до соответствующего гидрохинона. Облучение в видимой области спектра с $\lambda \geq 410$ нм приводит к появлению новой полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 255\text{—}265$ нм, а поглощение в области 300—340 нм разрешается на две полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 305$ и 315 нм (см. рис. 2). Полоса поглощения, соответствующая стабилизированному ионами металла семихинону ФХ, исчезает, что свидетельствует об участии этого комплекса в происходящих фотохимических превращениях. Из рассмотрения УФ-спектров модельных систем следует, что при добавлении к 9,10-диоксифенантрону, полученному восстановлением ФХ в этаноле, раствора ФХ в гексане (соотношение 1 : 1) в вакууме (рис. 2, кривая 3) возникают новые полосы

поглощения, аналогичные тем, которые наблюдаются при облучении видимым светом отпрессованного образца ПЭНД. При взаимодействии 9,10-диоксифенантрена с ФХ в гексане образуется хингидрон [12], появлением которого в системе, по-видимому, и обусловлены происходящие в спектре изменения. При УФ-облучении уменьшается интенсивность полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 255\text{—}265$ нм и падает поглощение в области $\lambda = 305\text{—}315$ нм, что, вероятно, связано с участием образовавшегося хингидрона в фотохимических превращениях (рис. 4, кривые 1—6). При облучении видимым светом ($\lambda \geq 410$ нм) интенсивность полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 255\text{—}265$ нм увеличивается. Это свидетельствует о том, что образующийся хингидрон, по-видимому, не участвует в процессе фотохимического сшивания видимым светом (рис. 4, кривые 7, 8). Образование хингидрона происходит при фотовозбуждении вследствие поглощения фенантренина в области $\lambda = 410\text{—}520$ нм, а также, возможно, в результате распада стабилизированного ионом металла комплекса семихинона. Восстановление ФХ до диоксифенантрена, составной части хингидрона, легко идет даже в темновых условиях. Поэтому тем вероятнее образование диоксифенантрена при переработке ПЭНД и его облучении.

Следовательно, при использовании ФХ в качестве сенсбилизатора при фотохимическом сшивании ПЭНД процесс протекает в несколько стадий, причем важное значение имеют не только фотохимические, но и термические и структурные превращения, происходящие при его горячем прессовании. Так, при прессовании уменьшается степень кристалличности, что способствует увеличению процесса сшивания при облучении. Кроме этого, происходит восстановление части ФХ до его семихинона или соответствующего гидрохинона вследствие дегидрирования ПЭНД и образование комплекса ФХ с металлами переменной валентности (Ti^{4+} , V^{5+}), достаточно устойчивого на воздухе. При облучении видимым светом образуется молекулярный комплекс 9,10-диоксифенантрена и ФХ (хингидрон), который не поглощает в видимой области ($\lambda > 400$ нм). Его образование связано, по-видимому, с поглощением ФХ в области $\lambda = 410\text{—}500$ нм. Сшивание ПЭНД обусловлено взаимодействием макрорадикалов, образующихся при восстановлении сенсбилизатора, и распадом комплекса семихинона. Хингидрон не участвует в процессе сшивания ПЭНД видимым светом и таким образом выводится из процесса дегидрирования ПЭНД.

1. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974. 175 с.
2. Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров.— Киев: Наукова думка, 1973.—158 с.
3. Kišova' L., Adamcova' M. Die Photochemischen Reaktionen des 9, 10-Phenanthrenchinons.— *Scripta Rac. sci. natur. UIER brun Chem.*, 1971, 1, N 1, p. 45—50.
4. Carapellucci P. A., Wolf H. P., Weiss K. Photoreduction of 9, 10-Phenanthrenequinone.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, N 17, p. 4635—4639.
5. Криничина Н. А. Исследование фотохимического радиационно-химического и термического дегидрирования некоторых полимеров 9, 10-фенантренином: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1975.—21 с.
6. Ranby R., Rabek I. F. Accelerated reactions of the photodestruction of polymers.— *J. Appl. Polymer. Sci.: Appl. Polymer. Symp.*, 1979, 35, p. 243.
7. Kujirai C., Hashiya S. Photochemical crosslinking of polypropylene.— *J. Polymer. Sci.*, 1968, 6, A1, p. 589—593.
8. Allen N. S., McKeller I. F. Evidence for reduction of quinones added during thermal processing of polypropylene and the resultant effect on polymer light stability.— *J. Appl. Polymer. Sci.*, 1978, 22, p. 1451—1457.
9. Высокоэффективные каталитические системы полимеризации олефинов / З. В. Архипова, В. М. Заплетняк, А. А. Баулин и др.— *Пластмассы*, 1977, № 9, с. 38—42.
10. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. И. Изменение деформационно-прочностных свойств полиолефинов в ходе фотостарения.— В кн.: Влияние ионизации излучения на диэлектрические материалы, включая полимеры: Материалы VI Всесоюз. совещ., 1979, с. 74.
11. Вайбель С. Идентификация органических соединений.— М.: Изд-во иностр. лит., 1957.—342 с.
12. Неницеску К. Д. Органическая химия.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.—1047 с.

Отделение нефтехимии Института
физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила
10 мая 1982 г.