

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И НЕФТЕХИМИИ

На правах рукописи

ЗАМОТАЕВ

Павел Васильевич

РАЗРАБОТКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО СВЯЗАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

02.00.13 - Нефтехимия

02.00.06 - Химия высокомолекулярных соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

КИЕВ - 1993



Работа выполнена
 биоорганической химии

АН Украины

Официальные оппоненты: д. х. н., профессор О. Л. Главати
 д. х. н., профессор В. П. Привалко
 д. х. н., профессор В. Г. Сыромятников

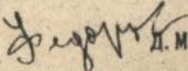
Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза
 им. А. В. Топчиева
 Российской Академии наук

Защита состоится "25" июня 1993г. в 10 часов
 на заседании Специализированного Совета Д 016.65.01 в
 Институте биоорганической химии и нефтехимии АН Украины
 (252660, Киев, ул. Мурманская, 1).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
 биоорганической химии и нефтехимии АН Украины.

Автореферат разослан "24" мая 1993г.

Ученый секретарь

Специализированного ученого совета  Д. М. Федорук

ЛНБ ім. В. Стефаніка
 АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одной из основных тенденций в создании новых полимерных материалов в соответствии с непрерывно растущими требованиями промышленного производства и расширяющимися сферами потребления является модификация крупнотоннажных полимеров. Нуждается в направленном совершенствовании свойств и самый приоритетный полимер - полиэтилен (ПЭ), а также другие полиолефины, получаемые в процессах нефтехимического производства. Модификация ПЭ путём сшивания его макромолекул позволяет увеличить его термомеханическую стабильность, устойчивость к растрескиванию, ударную вязкость, снизить ползучесть и улучшить некоторые другие важные технические показатели. Для сшивания ПЭ плёночных материалов, которые находят широкое практическое применение, в частности для антикоррозионной защиты нефте- и газопроводов, различных электроизоляционных и упаковочных материалов, используется радиационный метод. Наряду с ним весьма перспективным является применение фотохимического (ФХ) сшивания, реализация которого требует меньших капиталовложений и эксплуатационных затрат, а также не предполагает использования сложного дорогостоящего оборудования и специальных средств защиты. Известные работы по ФХ модификации ПЭ начатые в 60-е годы, позволили установить фотоиницирующую способность ряда соединений, осуществить сшивание, фотопривитую полимеризацию некоторых мономеров и ряд полимераналогичных фотопревращений. Однако широта и уровень этих исследований значительно уступает развитию научных основ альтернативных методов модификации, что тормозит практическое применение фотохимии для сшивания и функционализации ПЭ.

Прогресс в области светотехники, достигнутый за последнее десятилетие, возрастающие требования к энергоёмкости и селективности процессов, их экологической безопасности, обусловили значительное увеличение интереса к работам в области ФХ модификации ПЭ. На создание теоретической базы использования этого метода для получения изоляционных и упаковочных материалов на основе ПЭ, модификации высокомолекулярных ПЭ волокон был направлен ряд тематических исследований выполненных в ИБОНХ АН Украины с начала 80-х годов. В их рамках получены результаты диссертационной работы.

Цель настоящей работы состояла в разработке научных основ метода ФХ сшивания и модификации ПЭ. Для её достижения работы проводились в следующих направлениях:

- изучение механизмов фотопревращения в ПЭ соединений различной природы обладающих иницирующей способностью (ароматических кетон, хинонов, кеталей, эфиров бензойной кислоты, пероксидов, хлорпроизводных серу- и фосфорсодержащих соединений и др.) и установление связи эффективности фотоинициаторов (In) с их структурой;
- разработка методов интенсификации процесса ФХ сшивания ПЭ;
- определение зависимостей эффективности ФХ сшивания ПЭ и параллельных процессов деструкции и окисления от условий УФ-облучения;
- установление путей термостабилизации ФХ сшитого ПЭ;
- исследование влияния молекулярной структуры, морфологии и ориентации на эффективность сшивания ПЭ и топологию образующейся сетки;
- установление взаимосвязи физико-механических характеристик ФХ сшитого ПЭ, со строением образующейся сетки и связанными с нею изменениями кристаллической структуры.

Научная новизна. Впервые исследованы ФХ превращения большой группы карбонильных ароматических соединений, пероксидов, фосфор, кремний и серусодержащих хлоридов (более 100) в ПЭ матрице. Отработаны методы количественной оценки эффективности сшивания полимеров в присутствии различных In. Показано, что значительное число сшивков образуется при рекомбинации макрорадикалов, возникших во вторичных ФХ реакциях. Доказана значительная роль клеточного эффекта при иницировании радикальных процессов в полимерных матрицах фотовосстанавливающимися соединениями. Систематически исследовано влияние интенсивности УФ-облучения, температуры, концентрации In и атмосферы на эффективность ФХ сшивания ПЭ пленок различной толщины, в том числе содержащих антиоксиданты и коагенты.

На основании полученных закономерностей установлены пути существенного повышения производительности процессов ФХ сшивания ПЭ. Показана перспектива использования для этой цели модифицированных концентратов In или многофункциональных акриловых и аллиловых мономеров в качестве коагентов сшивания.

Найдены антиоксиданты практически не снижающие эффективности ФХ сшивания ПЭ. Установлен синергический эффект фенольных антиоксидантов и фотопродуктов монохлористой серы или тиофосфорил хлорида образующихся в ПЭ, использование которого позволило получить сшитые материалы с пролонгированной термостабильностью.

Установлены закономерности влияния молекулярной структуры, морфологии ПЭ и условий ФХ сшивания на строение образуемой при этом сетки и зависимости происходящих в результате сшивания изме-

нений в кристаллической структуре, прочностных и термоусадочных свойствах от плотности и гетерогенности этой сетки.

Для получения достоверных результатов и создания надежной базы для их интерпретации применяли современные методы исследования (электронная спектроскопия поглощения и испускания, ИК-спектроскопия, малоугловое и широкоугловое рассеяния рентгеновских лучей, электронная микроскопия и дифракция, поляризационная микроскопия, гель-проникающая хроматография и вискозиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, механические испытания с компьютерной обработкой данных, оксигемоломинесценция и ряд других), а также оригинальные методы для определения плотности и топологии сетки в шитом ПЭ, его ползучести и долговременной прочности. Важнейшие параметры характеризовали двумя-тремя параллельными методами.

Практическая значимость работы. Определены новые эффективные Пп, найдены методы позволяющие существенно интенсифицировать процесс ФХ шивания ПЭ. Установлены пути оптимизации процесса шивания пленочных и волоконных материалов на основе ПЭ путем изменения условий УФ-облучения (интенсивности, температуры, продолжительности экспозиции или скорости подачи материала в рабочую зону облучателя).

Разработаны основы направленного регулирования физико-механических свойств шитого ПЭ путем изменения строения сетки и кристаллической структуры полимера.

Разработаны композиции и технология получения ФХ шитых пленочных материалов, армированных разреженной стеклотканью для завода "Электроизолит" Московской обл. для замены производимых в настоящее время лакотканей. На Гастомельском стеклозаводе Киевской обл. реализован оригинальный способ получения ФХ модифицированной термоусадочной ПЭ пленки путем ее УФ-облучения в рукаве в зоне раздува, и запущена установка производительностью 400 т в год.

Апробация работы. Материалы, вошедшие в диссертационную работу были представлены на IV и V Всесоюзных совещаниях по фотохимии (Ленинград, 1981; Черноголовка, 1985) и Международной конференции по фотохимии СНГ (Киев, 1992): IV Всесоюзной конференции молодых ученых по нефтехимии (Москва, 1983); Республиканских семинарах "Радиационная химия и технология" (Киев, 1984) и "Фотохимия, теория и практические аспекты" (Алушта, 1991); II и III Всесоюзных конференциях молодых ученых по физической химии (Москва 1983, 1986); Всесоюзных и республиканских школах-семинарах по химии высокомолекуляр-

ных соединений (Одесса, 1984; Алушта, 1986, 1988, 1990; Баку, 1987; Ленинград, 1989); Международных школах-семинарах "Нетрадиционные методы в синтезе полимеров" (Алма-Ата, 1990) и "Модификация полимеров" (Алушта, 1992); Всесоюзной конференции "Кинетика радикальных жидкофазных реакций" (Ярославль, 1990) и XI Конференции Стран СНГ по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Минск, 1992); III Всесоюзной конференции по композиционным полимерным материалам (Москва, 1987); IX Всесоюзной конференции по химикатам-добавкам для полимерных материалов (Тамбов, 1990); I Международной конференции "Ориентационные явления в полимерах" (С.-Петербург, 1992); Международной конференции "Пластмассы и методы их испытания" (ЧССР, Брно, 1986); ПЛАСТКО'1987 (ЧССР, Готвальдов, 1987); VII ИЮПАК Симпозиуме по модификации полимеров (ЧССР, Братислава, 1988); V Конференция Международного общества получения и испытания полимеров (Нидерланды, Керквейд, 1989); XIV Международная конференция "Модификация полимеров" (Польша, Вроцлав, 1990); I Полимерной конференции Восток-Запад (Чехословакия, Смоленица, 1992).

Публикации. Результаты исследований изложены в 72 публикациях, включающих 3 обзора и монографию "Фотоиницированное модифицирование полиолефинов", опубликованную в соавторстве с проф. А. А. Качаном.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи разделов, выводов, списка литературы (371 источник), приложений. Диссертация изложена на 222 страницах, содержит 16 таблиц, 50 рисунков, приложения и состоит из 7 глав, каждая из которых предваряется кратким обзором литературы и завершается заключением.

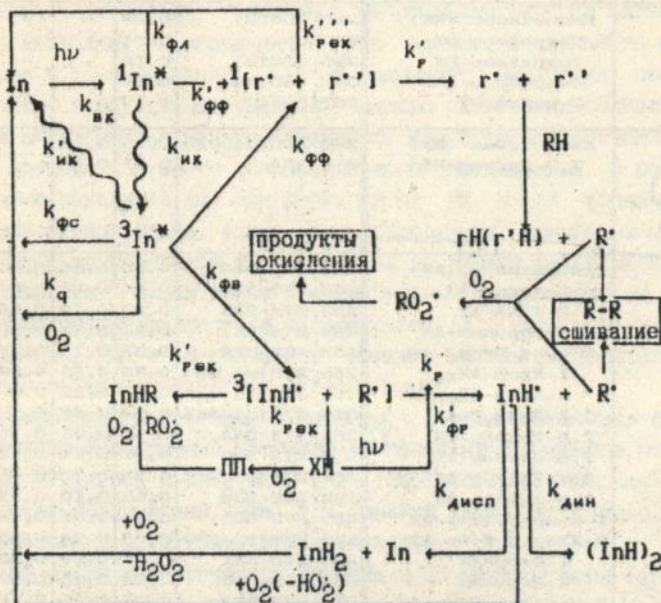
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Фотоиницирование радикальных процессов в ПЭ

Генерации макрорадикалов в процессе ФХ шивания ПЭ происходит в результате отрыва водорода от макромолекул ПЭ при фотовосстановлении (ФВ) In или в реакциях с осколками возникшими при фотофрагментации (ФФ) In (Схема). ФХ активными для большинства ФВ и ФФ In являются триплетные состояния ($^3In^*$), однако фотофрагментация иногда происходит и из синглетного возбужденного состояния ($^1In^*$).

Выход ФХ реакций In снижается в результате дезактивации его возбужденных состояний в процессах фосфоресценции, флюоресценции, безызлучательной конверсии и при тушении In^* акцепторами энергии


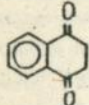
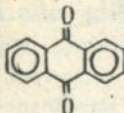
МЕХАНИЗМ ФОТОИНИЦИИРОВАННОГО СШИВАНИЯ ПЭ



возбуждения. Информацию о взаимном расположении, эффективности заселения и путях дезактивации In^* можно получить на основании их спектрально-люминесцентных характеристик. Низкий выход флуоресценции в стеклообразной матрице свидетельствует о преимущественной безызлучательной дезактивации ${}^1In^*$, а высокий выход фосфоресценции указывает на преобладание интеркомбинационной конверсии в ${}^3In^*$.

Связь фотофизических и фотохимических свойств ФВ In отчетливо прослеживается на примере хинонов различного строения (Табл. 1). Анализ спектрально-люминесцентных свойств моноядерных хинонов в ПЭ показал, что энергия их электронных уровней возрастает в ряду So ; T_{1k}^* ; S_{1k}^* ; T_{2k}^* ; S_{2k}^* и заселенности нижних T_{1k}^* уровней низки. В результате их фотопревращение в ПЭ происходит только при возбуждении светом с $\lambda = 253,7$ нм, а фотоиницирующая способность невысока.

Таблица I Полосы поглощения (λ), квантовые выходы фотовосстановления (ϕ) и выходы сшивок на одну молекулу хинона в ПЭ ($\gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_3$)

| N | ФОТОИНИЦИАТОР | λ (nm) | ϕ * | γ_1 | γ_2 | γ_3 | |
|----|---|-------------------------------|-------------------|------------|------------|------------|------|
| 1 |  | Бензохинон (БХ) | 240, 300 (п) | 0,23 | - | - | 0,14 |
| 2 | | Тетрафтор-БХ | 250 | 0,26 | - | - | 0,25 |
| 3 | | Тетрахлор-БХ | 290, 320 (п) | 0,18 | - | - | 0,19 |
| 4 | | Тетрабром-БХ | 310, 350 (п) | 0,14 | - | - | 0,10 |
| 5 | | 2-метил-БХ | 237; 295 (п) | 0,19 | - | - | 0,15 |
| 6 |  | Нафтохинон (НХ) | 246, 300 (п), 350 | 0,09 | 0,13 | - | 0,48 |
| 7 | | 2,3-Дихлор-НХ | 250; 354 | 0,11 | 0,15 | - | 0,60 |
| 8 |  | Антрахинон (АХ) | 251, 271, 320 | 0,25 | 0,26 | 0,81 | 1,40 |
| 9 | | 2-Метил-АХ | 253, 273, 320 | 0,26 | 0,20 | 0,84 | 1,42 |
| 10 | | 2-Этил-АХ | 253, 274, 322 | 0,28 | 0,18 | 0,88 | 1,37 |
| 11 | | 2-Изопропил-АХ | 254, 274, 321 | 0,24 | 0,15 | 0,80 | 1,30 |
| 12 | | 2-трет-Бутил-АХ | 255, 273, 322 | 0,23 | 0,14 | 0,75 | 1,35 |
| 13 | | 1-Хлор-АХ _{жж} | 255, 270 (п), 335 | 0,29 | 0,22 | 0,88 | 1,32 |
| 14 | | 2-Хлор-АХ _{жж} | 255, 270 (п), 335 | 0,29 | 0,22 | 0,85 | 1,41 |
| 15 | | 1,2-Дихлор-АХ | 260, 277 (п), 341 | 0,24 | 0,17 | 0,90 | 1,44 |
| 16 | | 1,5-Дихлор-АХ | 256, 273, 342, 2 | 0,14 | 0,21 | 0,96 | 1,59 |
| 17 | | 1,8-Дихлор-АХ | 255, 273, 340 | 0,07 | 0,17 | 0,98 | 1,55 |
| 18 | | 2,3-Дихлор-АХ | 261, 278 (п), 335 | 0,25 | 0,19 | 0,80 | 1,29 |
| 19 | | 2,6-Дихлор-АХ | 252, 273, 334 | 0,23 | 0,18 | 0,85 | 1,43 |
| 20 | | 1-Хлор-2-Фтор-АХ | 252, 272, 323 | 0,34 | 0,22 | 0,86 | 1,36 |
| 21 | | 2-Хлор-3-Фтор-АХ | 260, 272 (п), 330 | 0,33 | 0,24 | 0,83 | 1,30 |
| 22 | | 1-Фтор-АХ | 258, 270, 331 | 0,27 | 0,22 | 0,85 | 1,35 |
| 23 | | 2-Фтор-АХ | 254, 268, 325 | 0,28 | 0,23 | 0,87 | 1,42 |
| 24 | | 2-Метил-3-Фтор-АХ | 259, 274, 329 | 0,25 | 0,16 | 0,78 | 1,33 |
| 25 | | 1-Бром-АХ | 256, 276 (п), 345 | 0,05 | 0,13 | 0,70 | 1,10 |
| 26 | | 2-Бром-АХ | 258, 272, 330 | 0,25 | 0,16 | 0,82 | 1,30 |
| 27 | | 2-Трихлорметил-АХ | 256, 274, 321 | 0,21 | 0,24 | 1,01 | 1,74 |
| 28 | | 1-Метокси-АХ | 251, 330 (п), 370 | 0,18 | 0,15 | - | 1,34 |
| 29 | | 2-Метокси-АХ | 264, 272, 330 | 0,23 | 0,15 | - | 1,26 |
| 30 | | 2-Ацетокси-АХ | 255, 271, 335 | 0,22 | 0,15 | 0,81 | 1,34 |
| 31 | | 1-Сульфохлор-АХ | 256, 270 (п), 334 | 0,23 | 0,17 | - | 1,48 |
| 32 | | 2-Сульфохлор-АХ | 255, 270 (п), 336 | 0,24 | 0,18 | - | 1,51 |
| 33 | | 2,6-Дисульфохлор-АХ | 255, 273, 320 | 0,20 | 0,15 | - | 1,43 |
| 34 | | Октахлор-АХ | 258; 275 (п); 340 | 0,15 | 0,13 | - | 1,40 |
| 35 | | Октабром-АХ | 260; 340 | 0,02 | - | - | 0 |
| 36 | | 2-Этилнфенил-АХ | 260; 330 (п) | 0,02 | - | - | 0,18 |
| 37 | | 2-Метакрилокси-АХ | 254, 274, 336 | 0,22 | 0,17 | - | 1,61 |
| 38 | | 1-(1,2-Диокси-2-Фенилэтил)-АХ | 258, 275 (п), 345 | 0,07 | - | - | 0,28 |
| 39 | | 2-(1,2-Диокси-2-Фенилэтил)-АХ | 256, 275 (п), 348 | 0,37 | - | 0,49 | 0,86 |

* соединения ранее были опробованы как фотоинициаторы для ПЭ

Изменения спектров поглощения и испускания при переходе к нафтохинонам (НХ) вызваны сближением энергий $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ -состояний с увеличением π -системы, в результате последовательность уровней по энергии становится $S_0; T_{1\pi^*}; T_{1\pi^*}; S_{1\pi^*}; S_{1\pi^*}$ и повышается вероятность заселения $T_{1\pi^*}$ уровня. Первичной ФХ реакцией НХ в ПЗ является фотовосстановление. Присоединение ещё одного бензольного кольца в молекуле 9,10-антрахинона (АХ) не вызывает изменения последовательности возбуждённых уровней, однако их энергии сближаются облегчая интеркомбинационную конверсию. Кроме того, увеличение π -системы приводит к росту длинноволнового поглощения. В результате квантовые выходы ФВ (φ) при переходе от НХ к АХ увеличиваются. Введение атомов хлора, фтора, сульфохлоридных, алкильных и некоторых других заместителей в молекулу АХ не влияет на ее спектральные и ФХ свойства. Атомы брома и алкоксильные заместители не вызывают изменений фотофизического и ФХ поведения АХ, если они находятся в β -положении, а в α -положении снижают выходы фосфоресценции и φ провоцируя безызлучательную дезактивацию.

Увеличение π -системы, например, введение этинил-фенил заместителя в α -положение молекулы АХ приводит к перемене последовательности уровней в следующий ряд: $S_0; T_{1\pi^*}; T_{1\pi^*}; S_{1\pi^*}; S_{1\pi^*}$. Значения φ этих соединений малы, т.к. нижний $T_{1\pi^*}$ существенно уступает $T_{1\pi^*}$ -уровню в фотохимической активности.

Из числа ароматических кетонов в ПЗ матрице нами были исследованы производные бензофенона (БФ), антрона (АН), ксантона (КС), тиоксантона (ТКС), метилантрона, и ряд других соединений, которые по фотофизическим характеристикам следует отнести также к соединениям с нижним $T_{1\pi^*}$ или смешанным $T_{1\pi^*}$ - $\pi\pi^*$ возбужденным уровнем (Табл. 2). Установлено, что их фотовосстановление в ПЗ происходит с высокими выходами. Увеличение π -системы при переходе от АН к бензилиден-АН, от дибензсуберона к дибензсуберенону, от БФ к 4-фенил-БФ вызывает изменения в спектрах поглощения и испускания, характерные для изменения взаиморасположения уровней, при котором нижним становится $T_{1\pi^*}$ состояние. Соответственно, резко уменьшаются и значения φ . Если введение ароматических заместителей не увеличивает сопряженную π -систему, как в 4-(2-фенилпропил)-БФ; 4-бензил-БФ, би(4-метил)-БФ или би(9-гидрокси-метилантроне), то взаиморасположение возбужденных уровней и ФХ свойства не меняются. Роль заместителей в ароматических кетонах такая же как и в АХ.

Установлено, что часть радикальных пар $[InH \cdot + R \cdot]$ образовав-

Таблица 2. Полосы поглощения (λ), квантовые выходы фотовосстановления (ϕ) и выходы сшивок на одну молекулу кетона в ПЭ ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$)

| N | ФОТОИНИЦИАТОР | λ (nm) | ϕ | γ_1 | γ_2 | γ_3 |
|----|-----------------------------------|--------------------|--------|------------|------------|------------|
| 40 | Бензофенон (БФ)* | 250, 340 | 0,22 | 0,36 | 0,51 | 0,72 |
| 41 | 4-Гидрокси-БФ | 290 | 0,04 | - | - | 0,26 |
| 42 | 4-Карбокси-БФ | 259, 345 | 0,13 | 0,33 | 0,45 | 0,61 |
| 43 | 2-Бром-БФ | 249, 350 | 0,02 | - | - | 0 |
| 44 | 4-Хлор-БФ | 259, 345 | 0,23 | 0,34 | 0,62 | 0,81 |
| 45 | 4, 4' - Дихлор-БФ | 264, 350 | 0,22 | 0,22 | - | 0,48 |
| 46 | Кетон Михлера | 245, 336 | 0,20 | - | - | 0,21 |
| 47 | 4-Фенил-БФ | 286 | 0,02 | - | - | 0,46 |
| 48 | 4-Метокси-БФ | 275 | 0,10 | - | - | 0,54 |
| 49 | 4-Метил-БФ | 252, 345 | 0,23 | 0,28 | 0,44 | 0,66 |
| 50 | 3, 4-Диметил-БФ | 254, 350 | 0,18 | 0,24 | - | 0,44 |
| 51 | 4, 4' - Диметил-БФ | 259, 350 | 0,23 | 0,22 | - | 0,48 |
| 52 | 4-Иод-БФ | 269 | 0,01 | - | - | 0 |
| 53 | 4-Бром-БФ | 261 | 0,24 | 0,20 | - | 0,46 |
| 54 | Октахлор-БФ | 264 | 0,10 | 0,18 | - | 0,55 |
| 55 | Октабром-БФ | 274 | 0,01 | - | - | 0 |
| 56 | 4-(2-Фенилпропил)-БФ | 255, 340 | 0,15 | 0,25 | 0,57 | 0,87 |
| 57 | 4-(3-хлорпропаноил)-БФ | 270, 340 (n) | 0,17 | 0,22 | - | 0,69 |
| 58 | 4-Бензоил-БФ | 262, 360 (n) | 0,19 | 0,30 | - | 0,84 |
| 59 | би (4-Метил-БФ) | 255, 350 (n) | 0,14 | 0,18 | - | 0,61 |
| 60 | 4-Третбутил-БФ | 254, 340 | 0,20 | 0,23 | - | 0,70 |
| 61 | Ксантон (КС) | 240; 257; 336 | 0,18 | 0,41 | 0,86 | 0,98 |
| 62 | Тиоксантон (ТКС) | 255; 286; 378 | 0,18 | 0,32 | 0,56 | 0,64 |
| 63 | 2-Изопропил-ТКС | 257; 289; 385 | 0,16 | 0,22 | - | 0,66 |
| 64 | 2-Хлор-ТКС | 255; 284; 380 | 0,17 | 0,28 | - | 0,70 |
| 66 | Антрацен (АН)* | 252; 265; 308 | 0,12 | 0,09 | 0,32 | 0,40 |
| 67 | 9-Бром-АН | 255; 268; 312 | 0,10 | 0,08 | 0,28 | 0,35 |
| 68 | 9, 9' - Дихлор-АН | 255; 270; 311 | 0,08 | 0,08 | 0,26 | 0,37 |
| 69 | 9, 9' - Дибром-АН | 257; 270; 314 | 0,09 | 0,07 | 0,24 | 0,32 |
| 70 | Бензилиден-АН | 247; 273; 362 | 0,02 | - | - | 0,25 |
| 71 | Метиленантрацен (МА) | 250; 300; 340 | 0,11 | - | - | 0,62 |
| 72 | Диметилдизнтрацен | 250; 290; 335 | 0,14 | - | - | 0,86 |
| 73 | би (9-гидрокси-метил)антрацен | 250; 295 (n) ; 335 | 0,07 | - | - | 0,52 |
| 74 | Дибензосуберенон (ДС) | 243; 257; 313 | 0,02 | - | - | 0,13 |
| 75 | 10, 11 - дигидро-ДС | 265; 340 (n) | 0,16 | - | - | 0,98 |
| 76 | 9-трифенилфосфинантрацен | 252; 272; 322 | 0,12 | - | - | 0,61 |
| 77 | 9-трифенилфосфонийантрацен бромид | 254; 276; 330 | 0,10 | - | - | 0,53 |

* соединения ранее были опробованы как фотоинициаторы для ПЭ

шихся при ФВ In рекомбинирует в ПЭ. При этом возникают аддукты кетильных или семихинонных радикалов с макрорадикалами (InHR). Наибольшие выходы InHR характерны для АХ, они возрастают при введении тяжелых заместителей в молекулы АХ, БФ и ТКС. Снижение подвижности допантов в ПЭ матрице, является и причиной стабилизации фотопродуктов БФ, КС, АН и дибензсуберона обладающих интенсивным поглощением в области 300-360 нм, неустойчивых в растворах и имеющих, по-видимому, хиноидную структуру (ХП). Радикалы InH· вышедшие из клетки участвуют в реакциях димеризации или диспропорционирования.

Обладая интенсивным поглощением некоторые продукты ФВ In способны к дальнейшим фотопревращениям, включающим отщепление OH групп, гидрирование ароматических колец, циклоприсоединение. Наибольшее разнообразие этих реакций характерно для производных АХ, тогда как продукты димеризации и присоединения кетильных радикалов БФ и КС, достаточно устойчивы, а во вторичных фотопревращениях участвуют преимущественно ХП.

Большую роль при фотопревращении In в ПЭ играют процессы с участием O_2 . Если в растворах кислород активно тушит $^3In^*$, то в ПЭ матрице вследствие диффузионных ограничений на первый план выходят реакции O_2 с более долгоживущими частицами - InH·, InH₂ или ХП с частичной регенерацией In и образованием пероксидных соединений (ПП), способных к дальнейшей фотогенерации макрорадикалов (Схема).

Рассматривая фотоиницированное ФВ In сшивание ПЭ, для контроля его эффективности обычно ограничиваются определениями гель-фракции (g - сухого остатка после экстракции ПЭ в потенциальных растворителях), намного реже измеряют концентрацию химических узлов в сетке (n_c). В наших работах помимо измерения n_c тремя параллельными методами (гель-золь анализ, равновесного набухания и эластичности набухших образцов), для получения сравнительных характеристик различных In были фиксированы условия проведения ФХ сшивания ПЭ и в соответствие с ними определялся ряд отдельных параметров. Ими явились: выход швиков отнесенный к исходному числу молекул In и образовавшиеся в процессе его фотовосстановления (γ_1) и максимальные выходы швиков на одну молекулу In в ПЭ в вакууме (γ_2) и на воздухе (γ_3).

Ограничиваясь традиционным взглядом на механизм генерации макрорадикалов ФВ In следует предположить, что значения выходов швиков в процессе фотовосстановления должны снижаться симбатно с In. Как оказалось, это имеет место при переходе от АХ к 2-этинил-

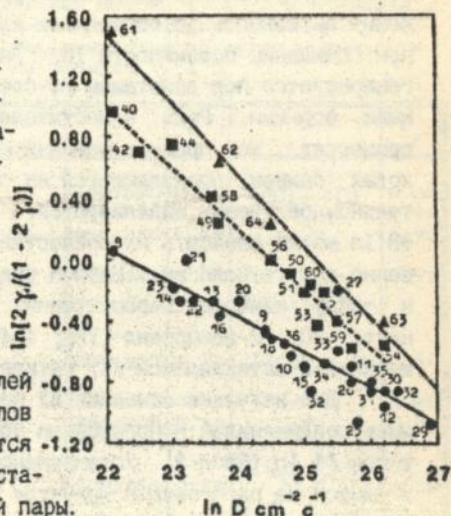
фенил-АХ (Табл. 1); от БФ к 4-фенил- или 4-гидрокси-БФ; от антрона к бензилиденантрону и от дибензсуберона к дибензсуберенону (Табл. 2), т.е. если выходы фотовосстановления резко снижаются вследствие изменения природы нижнего триплетного уровня. Фотоиницирующей способностью вообще не обладают октабром-АХ; 2-бром-; 4-йод или октабром-БФ. С другой стороны, для большинства ФВ In величины γ_1 и φ не коррелируют, не прослеживается также закономерного влияния на γ_1 донорно-акцепторных свойств заместителей, изменений энергии нижнего Tпл* состояния и других параметров, способных влиять на скорость фотопереноса атома водорода от макромолекулы ПЭ к $^3\text{In}^*$. Так, например для БФ и КС значения γ_1 выше, чем для АХ, а величины φ меньше. Инверсия величин γ_1 и φ наблюдается для метилантрона и дибензсуберона относительно АН. Величины γ_1 уменьшаются при введении тяжелых заместителей в молекулы АХ, БФ или ТКС (Табл. 1, 2), но было обнаружено, что во всех случаях это уменьшение сопровождается увеличением выходов аддуктов (InHR).

Поскольку InHR образуются вследствие рекомбинации радикальных пар [InH· + R·] (Схема) как результат проявления эффекта клетки, возникло предположение о его существенном вкладе в фотоиницированные реакции в ПЭ. Клеточный эффект зависит от подвижности или коэффициентов диффузии (D) InH· и R·. Известно, что в полимерной матрице значение D для низкомолекулярного допанта определяется его весом и размерами, а влияние строения и специфических взаимодействий невелико. Следовательно значения D для InH· в ПЭ близки к коэффициентам диффузии соответствующих In. Определение D и растворимости (S) показало, что для большинства изученных In вес заместителя отражается на значениях его D, а родство заместителя в большей мере проявляется в изменении S в ПЭ. Кроме того, поскольку D для In в ПЭ находится в интервале $10^{-10} + 10^{-12}$ см²/с, что существенно выше чем для R· в ПЭ ($10^{-16} + 10^{-18}$ см²/с), то подвижность InH·, пропорциональная D исходного In, будет определять скорость распада радикальной пары ($k_p = B \cdot D$). Используя простейшую модель клетки получим следующее соотношение связывающее γ_1 и D:

$$\ln [2\gamma_1 / (1 - 2\gamma_1)] = \ln D - \ln k_{p, \text{рек}} - \ln B \quad (1.1)$$

На анаморфозах уравнения (1.1) данные для производных АХ; БФ; КС и ТКС укладываются на прямые, отличающиеся наклоном и отрезками отсекаемыми на оси ординат (разные $k_{p, \text{рек}}$ и B) (Рис. 1).

Рис. 1 Зависимость величин γ_1 , производных АХ; БФ; КС и ТКС от скорости их диффузии в ПЭ в координатах уравнения 1.1. Номера соответствуют порядковым числам In в Табл. 1, 2



Т.о., основой влияния заместителей на процесс генерации макрорадикалов при фотовосстановлении In является изменение клеточного эффекта на стадии распада возникшей радикальной пары.

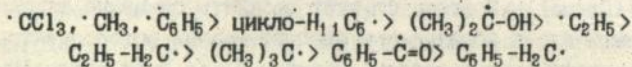
Соотношения максимальных выходов сшивания γ_2 и γ_3 с величиной γ_1 , прежде всего, демонстрируют отличия в эффективности генерации макрорадикалов в ФХ реакциях продуктов In (Табл. 1, 2). Влияние заместителей на величины γ_2 и γ_3 в рядах производных БФ; АХ; АН и ТКС незначительно. По-видимому, во вторичных ФХ процессах, в большей степени образуются подвижные низкомолекулярные радикалы, для которых клеточный эффект не играет особой роли.

Роль кислорода при ФХ сшивании ПЭ интенсивным УФ-светом оказывается положительной ($\gamma_3 - \gamma_2 > 0$) для всех In. Причинами этого являются частичная регенерация In, окисление продуктов In с образованием реакционноспособных низкомолекулярных частиц и ФХ активных пероксидов (Схема). К этому следует добавить снижение экранирования внутренних слоёв образца при обесцвечивании фотопродуктов In и возможность увеличения скорости диффузии R^{\bullet} за счет реализации эстафетного механизма. В тоже время следует отметить, что положительное влияние O_2 при ФХ сшивании ПЭ проявляется только в оп. делённых условиях, а именно, при ограниченном содержании кислорода в полимере и достаточно больших продолжительностях УФ-облучения.

Т.о., изучение эффективности ФВ In в ПЭ показало, что для любого ароматического кетона или хинона наличие So ; $Tn\pi^*$; $T\pi\pi^*$; $S\pi\pi^*$; $S\pi\pi^*$ последовательности возбуждённых уровней и интенсивная $\pi\pi^*$ -флуоресценция в стеклах, является надёжным критерием его эффективности при

фотоиницировании радикальных процессов. В процессе фотовосстановления активность I_p ограничена клеточным эффектом и уменьшается при снижении подвижности I_p . Значительная доля макрорадикалов ПЭ генерируются под действием УФ-света фотопродуктам I_p и их окисленными формами. Роль заместителей в молекулах I_p во вторичных ФХ процессах, как правило, незначительна, в результате различия в выходах сшивок, проявляющиеся на стадии фотовосстановления при длительном облучении нивелируются. Введением заместителей в молекулы ФВ I_p можно повысить их совместимость с ПЭ, что достаточно существенно для технологии. Найден ряд новых активных ФВ I_p , из которых к числу наиболее перспективных для ФХ модификации ПЭ следует отнести: КС; 2-изопропил-ТКС; 4,4'-дихлор-БФ; 2-этил-, 2-трихлорметил-, 2-метакрилокси-АХ; метилантрон и дибензосуберон.


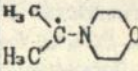
Для изучения сшивания ПЭ инициированного фотофрагментирующимися соединениями использовали представителей наиболее эффективных типов ФФ I_p (Табл. 3). Установлено, что выход фотофрагментации (φ_p) и сшивок на распавшуюся молекулу пероксида в ПЭ (γ_p) достаточно высоки, но пероксиды слабо поглощают в УФ-области спектра. Производные бензойной кислоты, ацетофенона и кетали имеют интенсивное поглощение и их распад в ПЭ происходит с высокой скоростью. Увеличение размеров заместителя в ФФ I_p приводит к небольшому снижению квантовых φ_p и практически не отражается на γ_p , что видно из сравнения 1-фенил-2-гидрокси-2-метилпропан-1-онов. Т.е. клеточный эффект в данном случае заметно не проявляется. Заметного торможения ФХ превращений этих соединений в ПЭ и его сшивания при осуществлении процесса на воздухе не происходит. Для ФФ I_p основная доля $R\cdot$ в ПЭ генерируется благодаря реакциям осколков I_p и их γ_p (Табл. 3) коррелируют с активностью возникших радикалов, уменьшающейся в ряду:



Наиболее эффективным ФФ I_p в ПЭ являются п-третбутилтрихлорацетофенон, бензилдиметилкеталь; гидроксициклогексилфенилкетон и 1-фенил-2,2'-диэтоксиметилпропан-1-он, хотя они несколько уступают по активности ФВ I_p .

Поглощение хлорпроизводных серы, фосфора и кремния в области излучения источников УФ-света малоинтенсивно, а скорости их фотопревращения высоки. Установлено, что общим для механизмов ФХ и тем-

Таблица 3. Полосы поглощения (λ), квантовые выходы фотофрагментации (ϕ), строение активного радикала возникающего при фотофрагментации инициатора в ПЭВД и максимальные выходы свинцов на одну молекулу инициатора при облучении на воздухе (γ)

| N | ФОТОИНИЦИАТОР | λ | ϕ | \dot{r} | γ_3 |
|----|---|-----------|--------|--|------------|
| 78 | p-третБутил-трихлорэцетофенон | 240:320 | 0,26 | $\cdot\text{CCl}_2 \cdot \text{Cl}$ | 0,65 |
| 79 | Бензиддиметилкеталь | 240:340 | 0,18 | $\cdot\text{CH}_3$ | 0,79 |
| 80 | I-Фенил-2,2'-диэтоксиметилпропан-I-он | 260:330 | 0,29 | $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ | 0,73 |
| 81 | I-Гидроксициклогексилфенилкетон | 246:335 | 0,32 |  | 0,71 |
| 82 | I-Фенил-2-гидрокси-2-метилпропан-I-он | 255:335 | 0,23 | $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ | 0,59 |
| 83 | I-(4-Циклопропилфенил)-2-гидрокси-2-метилпропан-I-он | 260:335 | 0,21 | "-" | 0,58 |
| 84 | I-(4-Додецилфенил)-2-гидрокси-2-метилпропан-I-он | 260:335 | 0,19 | "-" | 0,58 |
| 85 | 2-Метил-I-(4-метилтио)фенил-2-морфолинопропанон-I | 230:300 | 0,10 |  | 0,58 |
| 86 | Дибензилдх | 260:380 | 0,05 | $\text{Ph}\cdot\dot{\text{C}}=\text{O}$ $\text{O}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ | 0,18 |
| 87 | Изобутиловый эфир бензоинадх | 240:310 | 0,13 | $\cdot\text{C}-\text{Ph}$ H | 0,45 |
| 88 | ди-трет-Бутилпероксид | ** | - | $\cdot\text{CH}_3$ | 0,46 |
| 89 | Дикумилпероксид | ** | 0,40 | "-" | 0,71 |
| 90 | трет-Бутилкумилпероксид | "-" | 0,52 | "-" | 0,61 |
| 91 | бис-ди-трет-Бутилпероксидизо-пропилбензол | "-" | - | "-" | 0,59 |
| 92 | I-(I-Метил-трет-бутилперокси-этил)-3-изопропилбензол | "-" | - | "-" | 0,67 |
| 93 | Монохлористая сера (S_2Cl_2)* | ** | - | $\cdot\text{SCl} \cdot \text{Cl}$ | 0,30 |
| 94 | Хлористый сульфурил (SO_2Cl_2)* | "-" | - | $\cdot\text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{Cl}$ | 0,15 |
| 95 | Трихлорид фосфора (PCl_3)* | "-" | - | $\cdot\text{PCl}_2 \cdot \text{Cl}$ | 0,20 |
| 96 | Оксилорид фосфора (POCl_3) | "-" | - | $\cdot\text{POCl}_2 \cdot \text{Cl}$ | 0,10 |
| 97 | Трифосфорилхлорид (PSCl_3) | "-" | - | $\cdot\text{PSCl}_2 \cdot \text{Cl}$ | 0,10 |
| 98 | Трихлорметилсилан (CH_3SiCl_3) | "-" | - | $\cdot\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$ | 0,20 |
| 99 | Метилфенилдихлорсилан $\text{CH}_3(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ | "-" | - | $\cdot\text{Cl}$ | 0,02 |

** соединения не имеют максимумов поглощения при $\lambda > 240\text{nm}$

новых реакций в ПЭ S_2Cl_2 ; SO_2Cl_2 ; $PSCl_3$ и других галогенидов является гибель значительной части образующихся макрорадикалов в реакциях с продуктами In , что приводит к уменьшению значений γ_p . Наиболее активными In являются S_2Cl_2 и SO_2Cl_2 , тем не менее, их высокая сорбционная способность позволяет равномерно распределять в полимере большие количества In и получать наиболее густые сетки.

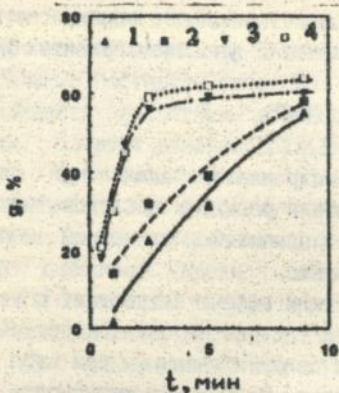
Завершает раздел рассмотрение эффективности In в процессе фотоиницированной деструкции ПЭ. Он является преобладающим при продолжительном экспонировании ПЭ на воздухе УФ-светом малой интенсивности, в условиях близких к естественному старению. В качестве параметров фотоокислительной деструкции ПЭ были выбраны: карбоновый индекс (D_{CO}) и время, за которое происходило 75%-ное уменьшение относительного удлинения образца до разрыва (t_p). Установлено, что при фотоокислении ПЭ пленок содержащих ФФ или ФВ In изменения этих величин в достаточной степени коррелируют. Наибольшая активность в процессе фотоокисления характерна для 2-трихлорметил-АХ и α -хлор производных АХ. Показано, что она превосходит такие эффективные фотоинициаторы окисления ПЭ, как ацетилацетонаты $Cu(II)$; $Fe(III)$ и $Mn(III)$. Это подтверждает существенную роль в генерировании макрорадикалов вторичных ФХ процессов, выход которых наибольший для названных соединений.

2. Интенсификация фотохимического сшивания ПЭ

Систематическое исследование различных In в ПЭ показали, что хотя возможности создания новых In ещё не полностью исчерпаны, однако обозначился предел их активности. Посему актуальной является разработка дополнительных методов интенсификации ФХ сшивания ПЭ.

Работы в этом направлении были начаты с исследования комбинированных фотоиницирующих систем. В них использовали пероксиды, обладающие высокими значениями ϕ_p , но слабо поглощающие в ближней УФ-области спектра, и потенциальные фотосенсибилизаторы их распада, тушение которых пероксидами в растворах происходит с высокими выходами. Оказалось, что фотосенсибилизация распада пероксидов в ПЭ происходит достаточно эффективно только в присутствии нафталина. Подавление тушения возбуждённых состояний антрацена, БФ, КС и 2-этил-АХ пероксидами в ПЭ является следствием диффузионных ограничений и конкуренции тушения с процессом фотовосстановления In . В то же время установлено, что небольшие добавки пероксидов совместно

с In при переработке ПЭ, способны ускорить процесс гелеобразования при последующем ФХ сшивании (Рис. 2). Достижимый эффект снижается в ряду ПК>ПДК>МП>БКП>ДТБП, совпадающем с изменением выходов термически инициированных пероксидами радикальных процессов. Помимо роста длинноцепочечной разветвленности и ММ ПЭ, в присутствии пероксидов на стадии смешения, происходит частичная прививка In. Некоторые из привитых продуктов оказались весьма активными в процессе ФХ сшивания ПЭ. Это вызвано тем, что вероятность распада радикальной пары, образующейся при фотовосстановления привитого In, уменьшается, но её рекомбинация ведёт к формированию межцепного мостика RInR'. Если же клетка распадается, то оба радикала могут в дальнейшем рекомбинировать с образованием сшивок. Этот эффект был использован при получении концентратов In путём реакционного компаундирования или радиационной обработки смесей ПЭ с 2-6% АХ; НХ; АН; БФ и КС. Применение этих концентратов позволяет существенно увеличить



выходы g при малых временах УФ-облучения (Рис. 2) и особенно перспективно для проведения ФХ сшивания в непрерывном режиме.

Рис. 2 Кинетика накопления гелевой фракции в ПЭ содержащем 2-этил-АХ (1); 2-этил-АХ и ПДК (2) и концентраты полученные при радиационной обработке (3) или путем реакционного компаундирования смесей ПЭ с 2-этил-АХ (4).

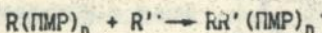
Показано, что ускорения гелеобразования можно достичь вводя в ПЭ небольшие добавки некоторых полимеров и сополимеров. Возможными причинами этого является повышение выходов макрорадикалов, как в случае сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), и появление дополнительных сорбционных центров для молекул In на относительно дефектных межфазных границах.

Наиболее перспективным способом интенсификации ФХ сшивания ПЭ оказалось введение аллиловых, акриловых и метакриловых полифункциональных мономеров (ПМР) (Табл. 4). Добавки ПМР оказывают влияние как на процессы фотоиницирования, так и на реакции передачи и обрыва цепи. Первое становится возможным благодаря взаимодействию

Таблица 4. Зависимость выхода гель-фракции в ПЭ пленках от концентрации КС и природы ПМР ([ПМР]=0,02 моль/кг)

| СОСТАВ КОМПОЗИЦИИ | | Выход g, % за период облучения, мин | | |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|------|------|
| [In], моль/кг | ПМР | | | |
| | | 0,5 | 1,0 | 6,0 |
| 0,015 | - | 21,7 | 40,2 | 56,6 |
| " | Триаллилианурат | 39,4 | 50,1 | 64,8 |
| " | Диэтилглицольдиакрилат | 38,8 | 49,8 | 63,8 |
| " | Триакрилат пентаэритрита | 31,6 | 42,9 | 60,8 |
| " | Диметакрилат триэтиленгликоля | 21,0 | 38,3 | 53,1 |
| " | Бутандиолдиакрилат | 39,9 | 54,5 | 63,8 |
| 0,005 | " | 25,6 | 38,3 | 45,6 |
| 0,030 | " | 40,3 | 52,3 | 60,5 |
| 0,048 | " | 36,2 | 53,1 | 62,7 |
| 0,057 | " | 34,8 | 50,6 | 63,6 |

ПМР с одним из радикалов пары $[In\dot{H} + R\cdot]$, облегчающему её распад. Дополнительно иницирование возможно и за счет фоторадикальных реакций аллильных радикалов ПМР. Однако наибольшее влияние на процесс сшивания ПЭ оказывают реакции с участием привитых цепей $R(PMP)_n$:



В результате образуется сшивка и сохраняется радикальный центр, способный в дальнейшем участвовать в реакциях последовательного присоединения новых макрорадикалов к привитой полимерной цепочке $RR'(PMP)_n$, формируя своеобразный каркас.

В ряду аллиловых ПМР промотирующий эффект возрастает с увеличением функциональности. Акрилаты, вследствие высоких скоростей фотополимеризации и прививки, являются более активными, при этом влияние функциональности не очень заметно. Наименьшую активность проявляют метакриловые ПМР. Это вызвано их плохой совместимостью и низкой эффективностью фотоиницированной прививки к ПЭ. Промотирующий эффект ПМР в процессе ФХ сшивания ПЭ зависит и от того, в сочетании с каким In он используется. Он уменьшается в ряду КС-4-хлор-БФ>БФ>4-трет-бутил-БФ>НХ>2-этилАХ. Аналогичным образом изменяется конверсия двойных связей ПМР. Эти зависимости обусловлены рядом причин. Во-первых, различным взаимодействием ПМР с фотопродуктами In, что было доказано для систем КС и ТАЦ или ТАИЦ. Во-вторых, ПМР могут тушить возбужденные состояния In. Это показано при использовании БДА в сочетании с производными БФ, для которых эффективность тушения в ПЭ и в гептане увеличивается, а выходы

g уменьшаются в ряду 4-хлор-БФ, БФ и 4- трет-бутил-БФ. Эффект ПМР уменьшается, если основная доля сшивок образуется во вторичных ФХ реакциях I_p . Влияние ПМР на ФХ сшивание определяется и природой ПЗ и оказывается наибольшей в высококристаллическом ПЗ благодаря до-полнительному пластифицирующему действию ПМР.

3. Влияние концентрации инициатора и условий УФ-облучения на эффективность фотоиницированных процессов в ПЗ

Установлено, что для повышения эффективности ФХ сшивания ПЗ, помимо подбора соответствующих компонент (инициатор, коагент и т. д.), важную роль играет оптимальный выбор их концентрации и параметров УФ-облучения. Ими являются, интенсивность, а точнее плотность потока фотонов поглощаемых I_p или другими реакционноспособными частицами (I) и температура (T). Эти параметры определяют также и выход продуктов окисления и деструкции макромолекул, которые существенно влияют на свойства и долговечность шитых материалов.

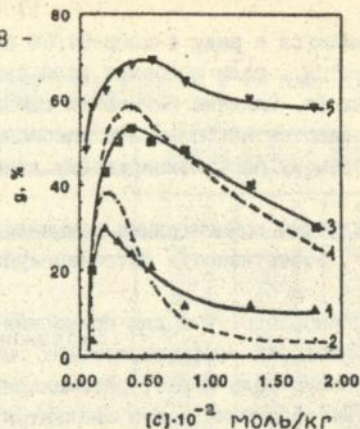
От концентрации I_p зависит скорость накопления гель-фракции и предельные плотности сшивания. В практических условиях, с учетом необходимости повышения производительности процессов и экономии энергии, следует ориентироваться на ограниченные времена экспонирования. При этом они могут быть недостаточны для полного фотопревращения I_p и его фотохимически активных продуктов. Нами был предложен метод определения оптимальных концентраций I_p с использованием расчетной модели, связывающей продолжительность УФ-облучения (t) с выходом ФХ реакций I_p и глубиной протекания иницированных процессов на различных удалениях (x) от облучаемой поверхности. Эта модель позволяет оценить изменение распределения концентрации $I_p - c(x, t)$ по толщине образца при его экспонировании светом с плотностью потока фотонов на поверхности образца - I_0 :

$$c(x, t) = c_0 (1 - [\exp(2, 3\epsilon c_0 + a_0)x] [1 - \exp(2, 3\epsilon \psi I_0 t)])^{-1}, \quad (3.1)$$

где c_0 - исходная концентрация I_p , ψ - квантовый выход его фотопревращения и a_0 - коэффициент поглощения или рассеивания полимерной матрицей или фотохимически инертной добавкой. Используя эту модель находили распределение g по толщине образца $g(x, t)$, и средние значения гель-фракции (Рис. 3).

Существование оптимальных интервалов концентрации I_p особенно

Рис. 3 Экспериментальные (1, 3, 5) и расчетные (2, 4) зависимости выходов гель-фракции от исходной концентрации БФ в ПЭ плёнке, толщиной 0,45 мм, в результате поглощения $2,4 \cdot 10^{20}$ (1, 2) и $8,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ фотонов (3-5) с $\lambda = 254 \text{ нм}$, в том числе в присутствии добавки ТАС (5)



отчетливо проявляется при малых дозах УФ-облучения в пленках большой толщины, т.е. когда неравномерность протекания фотоиницированных процессов в объеме максимально выражена. Кроме того, экстремумы на кривых зависимостей g от c_0 становятся более отчетливыми при высоких коэффициентах экстинкции I_p и его фотопродуктов.

Зависимость эффективности ФХ сшивания ПЭ от концентрации I_p ослабляется при введении ПМР, а высокие выходы g фиксируются для тех c_0 , которые не вызывают образования гель-фракции в отсутствие коагента (Рис. 3). Зависимость эффективности ФХ сшивания ПЭ от концентрации ПМР также не носит монотонный характер. Ее максимумы соответствуют содержанию различных ПМР от 0,8 до 1,5%. Использование больших количеств коагентов приводит к увеличению скорости "выпотевания" и повышению выхода гомополимеров. Одновременное введение алилиловых и акриловых ПМР в количествах до 50% от оптимальных концентраций даёт синергетический эффект, по-видимому, вследствие повышения совместимости системы.

Изменения в эффективности ФХ и фотоиницированных процессов в ПЭВД были изучены в интервале интенсивностей УФ-облучения ($3 \cdot 10^{13}$; $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$). Установлено, что φI_p , выходы g и степень конверсии функциональных групп ПМР в вакууме во всём интервале I , а на воздухе вплоть до определенных значений (I_{np}), определяются только количеством поглощенных фотонов. При $I < I_{np}$ на воздухе происходит заметное уменьшение эффективности фотопревращений инициатора и сшивания ПЭ, параллельно растут выходы продуктов фотоокисления полимера (Рис. 4а, б). Значения I_{np} повышаются, а интервал I , в котором происходящие изменения наиболее резко выражены, сужается при уменьшении толщины пленки и концентрации I_p . Предполагая, что зависи-

мость эффективности различных фотоиницированных процессов в ПЗ от I на воздухе определяется соотношением скоростей диффузии O_2 в массу полимера через поверхность пленки и расходования кислорода в процессах окисления, было получено выражение для предельной концентрации кислорода ($[O_2]_{пр}$) в ПЗ, превышение которой вызывает смену "режимов" сжигания на окисление:

$$[O_2]_{пр} = k_{ок}^{-1} (k_c \gamma_{3\psi} I)^{0,5}, \quad (3.2)$$

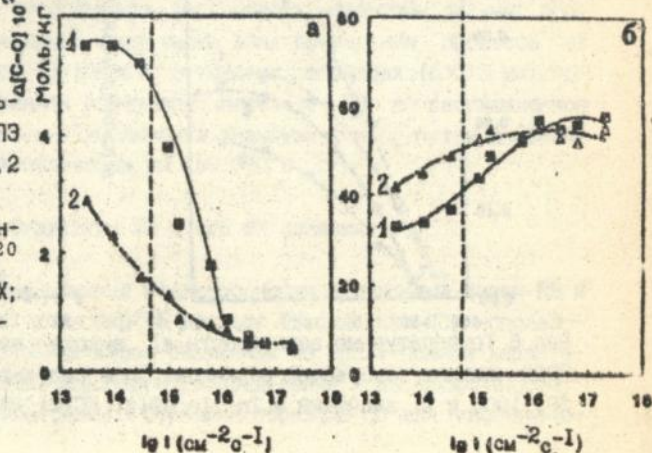
где $k_{ок}$ и k_c - скорости взаимодействия алкильных макрорадикалов ПЗ с O_2 и их рекомбинации, $\gamma_{3\psi}$ - усредненный квантовый выход процесса генерирования макрорадикалов на воздухе. С использованием одномерной модели диффузии O_2 было оценено распределение кислорода на различных расстояниях от облучаемой поверхности пленки толщиной d :

$$[O_2] = [O_2]_0 \operatorname{ch} [(A/D_0)^{0,5} (d/2 - x)] (\operatorname{ch} [(A/D_0)^{0,5} d/2])^{-1}, \quad (3.3)$$

где $A = k_{ок} (\gamma_{3\psi} I / k_c)^{0,5}$, $[O_2]_0$ и D_0 - соответственно исходная концентрация и коэффициент диффузии кислорода в ПЗ. Соответственно, при $I < I_{пр}$ во всех слоях пленки выполняется условие $[O_2] > [O_2]_{пр}$. Подобный подход позволяет осуществлять оценки $I_{пр}$, которые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными (Рис. 4).

Т.о., проявление зависимостей эффективности фотоиницированных процессов от I на воздухе связано с переходом при определённых I режима фотоокисления от диффузионного к кинетическому. Исходя из этого ФХ сжигание ПЗ следует при достаточно интенсивном облучении ($I > 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$).

Рис. 4 Зависимость выхода а) карбонильных групп и б) г в ПЗ плёнках толщиной 0,2 (1) и 0,5 мм (2). Количество поглощённых фотонов - $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$; $I_{пр}$ - 2-этил-АХ; $I_{пр}$ для образца 1 - $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$



Влияние температуры на эффективность ФХ и фотоиницированных процессов в ПЭ изучали в интервале от -100 до 180°C . Установлено, что при $T < 0^{\circ}\text{C}$ сшивание происходит малоэффективно, и окисления практически не наблюдается. При повышении T в ПЭВД наблюдается резкий рост выходов гель-фракции, который запределивается при 120 – 150°C (Рис. 5а). Выходы фотоокисления резко возрастают при $T > 60^{\circ}\text{C}$ (Рис. 6а). Влияние добавок ПМР на ФХ сшивание ПЭ с повышением T также существенно возрастает (Рис. 5а). Прежде всего это связано с

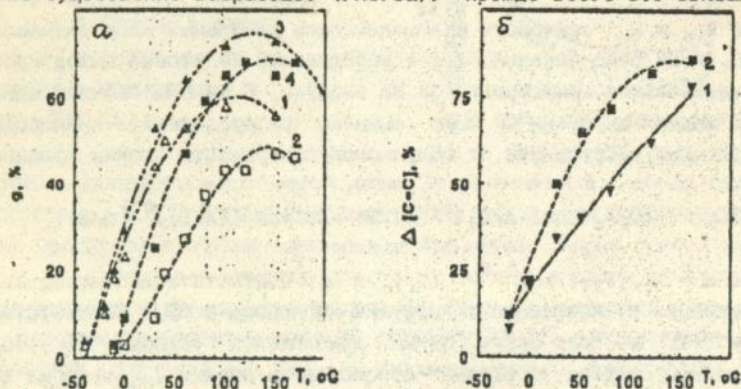


Рис. 5 Температурная зависимость а) выходов гель-фракции в ПЭВД (1, 3) и ПЭНД (2, 4) содержащем КС (1, 2) или КС и ТАЦ (3, 4) и б) степени конверсии аллильных групп ТАЦ в ПЭВД содержащем БФ (1) или КС (2) при фиксированном времени УФ-облучения

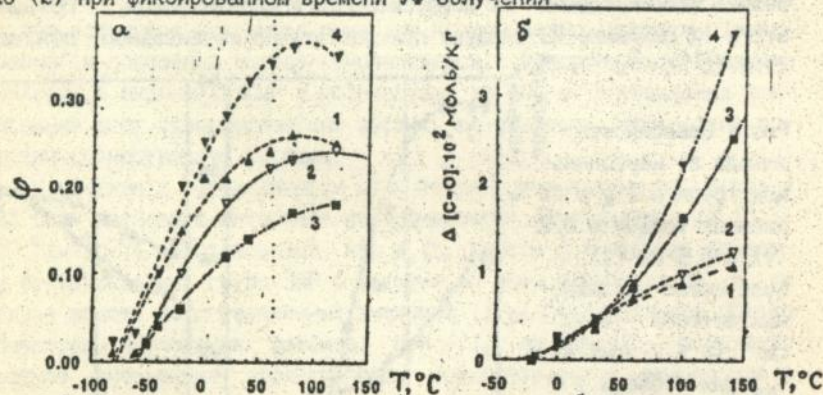


Рис. 6 Температурные зависимости а) выхода карбонильных групп в ПЭВД пленках содержащих различные In в результате 10 мин облучения ДРТ-1000 и б) значений $\phi \text{ In}$. In : БФ(1); КС(2); АН(3) и 2-этил-АХ (4)

существенным увеличением степени конверсии двойных связей и выходы прививки молекул ПМР к цепям ПЭ (Рис. 5б).

Изменение T влияет на эффективность и направление ФХ реакций In в ПЭ. Фотовосстановление In происходит только при T лежащих выше области β -релаксационного перехода ПЭ, что связано с изменением подвижности In и участков цепей. Значения ϕ возрастают вплоть до T близким к T_{β} матрицы, а в расплаве остаются практически постоянными (Рис. 6б). Одновременно уменьшаются выходы привитых продуктов InHR (Схема 1). При УФ-облучении на воздухе рост T , особенно при переходе ПЭ в расплавленное состояние приводит к повышению скорости окисления неустойчивых фотопродуктов.

Анализируя описанные изменения эффективности ФХ и фотоиницированных процессов ПЭ при различных T , следует отметить, что все они могут быть достаточно надёжно интерпретированы на основании действия ряда общих факторов. К ним относятся: снижение диффузионных ограничений в реакциях In и его продуктов, O_2 и молекул ПМР, повышения их растворимости в ПЭ при увеличении доли аморфных областей и, особенно, в результате разрушения кристаллитов при плавлении, повышение подвижности и скорости рекомбинации макрорадикалов.

Кроме того, влияние концентрации In , ПМР и условий УФ-облучения на выходы процессов сшивания и окисления в ПЭ во многом определяются неравномерностью распределения по толщине образца и изменением подвижности алкильных макрорадикалов и молекул O_2 . При этом если концентрации $R\cdot$ и O_2 зависит от содержания In , I и T , то их подвижность определяется только температурой. В результате T оказывается наиболее существенным параметром фотоиницированных процессов в ПЭ. Оптимальным интервалом для проведения процесса ФХ сшивания ПЭ является $80\text{--}100^\circ\text{C}$. В толстых образцах ($d > 0,5$ мм), которые способны сохранять форму при переходе ПЭ в расплавленное состояние, можно достичь увеличения значений g и η_c путем дальнейшего повышения T УФ-облучения до $150\text{--}170^\circ\text{C}$.

4. Структура ПЭ и его ФХ сшивание

Для исследования влияния неоднородности в строении цепей ПЭ и упорядоченности в их упаковке на процесс ФХ сшивания ПЭ, использовали партии коммерческих марок различных ПЭ после полной характеристики их молекулярно-массового распределение и разветвлённости. Разнообразия надмолекулярного строения образцов ПЭ для последующе-

Таблица 5 Морфологические и термодинамические характеристики ПЭНД с M_n и M_w равными $1,6 \cdot 10^4$ и $5,9 \cdot 10^4$ соответственно и разветвленностью $0,8 \text{ СН}_2/1000 \text{ С}$

| Образец | $T_{пл}, ^\circ\text{С}$ | $\chi, \%$ | | $L, \text{нм}$ | $l_k, \text{нм}$ | | $l_a, \text{нм}$ |
|---------|--------------------------|------------|------|----------------|------------------|------|------------------|
| | | ДСК | ШУР | | МУР | ДЭ | |
| 1 | 122 | 73,6 | 72,4 | 9,9 | 7,2 | - | 2,7 |
| | 123 | 75,2 | 79,8 | 12,0 | 9,6 | - | 2,4 |
| | 128 | 85,1 | 86,1 | 14,1 | 12,1 | - | 2,0 |
| 4 | 121 | 87,3 | 90,2 | 29,7 | 26,8 | - | 2,9 |
| | 131 | 73,2 | 70,3 | 20,4 | 14,3 | 21,0 | 6,1 |
| 6 | 135 | 86,5 | 84,0 | 47,0 | 39,5 | 44,0 | 7,9 |

Примечание. Образцы 1-4 получены кристаллизацией из раствора с концентрацией 1,0(1); 0,05(2,4); 1,5(3) при $T=25(1)$; $70(2,4)$ и $90^\circ\text{С}(3)$, а также из расплава (5,6) с последующим отжигом при 128°С в течение 10 ч (4,6).

го ФХ шивания достигали путем изменения способов их приготовления (кристаллизации из разбавленных растворов при различных температурах и из расплавов, с последующим отжигом или закалкой) и ориентации (Табл. 5). Кристалличность (χ) определяли из энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$) по данным ДСК и широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей (ШУР). Величину большого периода (L) находили методом малоугольного рассеивания рентгеновских лучей (МУР). Толщину кристаллитов (l_k) рассчитывали как произведение $L \cdot \chi$, а толщину аморфной прослойки (l_a), как разность $L - l_k$. Значения l_k для некоторых образцов оценивали также методом дифракции электронов (ДЭ).

Сравнение выходов гель-фракции для образцов с различными M_n и M_w , приготовленных и ФХ шитых в идентичных условиях (Рис. 7) показало, что имеется общая тенденция возрастания g с M_n исходного полимера. Увеличение разветвленности приводит к отклонениям в сторону больших значений гель-фракции, а наиболее резкое повышение эффективности шивания имеет место в СВПЭ. В тоже время ρ_0 в образцах с различными M_n при постоянных концентрациях I_p и условиях УФ-облучения оказываются очень близкими. Полученные данные соответствует теоретическим моделям гелеобразования в полимерах и результатам получаемым при использовании иных методов шивания ПЭ.

Важной характеристикой для описания влияния строения полимерной цепи на её превращения в радикальных процессах, является отношение вероятностей процессов деструкции и шивания (ρ_0/q_0). Рассчитанные по изменению ММ в предгелевом диапазоне величины ρ_0/q_0 для ФХ шивания ПЭ уменьшаются по мере приближения к точке гелеобразования, стремясь к значениям ρ_0/q_0 рассчитанным из данных гель-золь

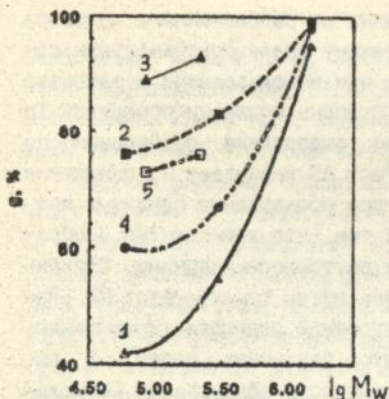


Рис. 7 Влияние M_w на выходы гелевой фракции в кристаллических матах ПЭНД и СВПЭ (1); плёнках ПЭНД и СВПЭ (2, 4) или ПЭВД (3, 5) ФХ шитых в идентичных условиях в присутствии S_2Cl_2 (1-3) или КС (4, 5)

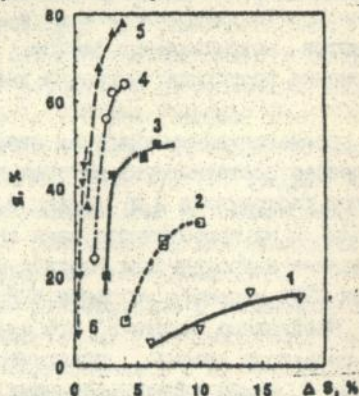
анализа. То, что величина p_0/q_0 в процессе сшивания ПЭ изменяется является нетривиальным фактом. По-видимому, на начальных этапах облучения происходит миграция энергии возбуждения и макрорадикалов к местам локализации дефектов (карбонильным группам, разветвлениям, перенапряженным участкам цепей и т. д.), вероятность протекания процессов деструкции на которых высока. Однако, при этом дефектные центры расходуются и q_0 должно повышаться. Аналогичные выводы следовали и из проведенного нами анализа кинетических кривых гелеобразования в координатах Чарлзби-Пиннера при ФХ и радиационном сшивании СЭВА имеющего исходное ММР близкое к наиболее вероятному.

Необходимо отметить, что значения p_0/q_0 , рассчитанные из данных геле-золь анализа, практически определяются максимальными выходами g . Иными словами, величина p_0/q_0 характеризует долю цепей не участвующих в процессе сшивания. Это объясняет также почему при ФХ сшивании p_0/q_0 в разветвленном ПЭВД оказывается ниже, чем в ПЭНД, линейные цепи которого менее склонны к деструкции, однако доля аморфных областей, в которых цепи участвуют в образовании сетки, меньше. Число цепей ПЭ способных участвовать в фотоиницированных процессах повышается с увеличением совместимости I_p . Соответственно, используя наиболее растворимые хлориды в качестве I_p ФХ сшивания ПЭ можно достичь максимально высоких уровней g и η_c и минимальных величин p_0/q_0 . Действительно, для 2-этил-АХ; КС и S_2Cl_2 ; SO_2Cl_2 p_0/q_0 в ПЭВД равняются 0,74; 0,64 и, соответственно, 0,28; 0,44.

Влияние кристалличности ПЭ на ФХ сшивание не исчерпывается регламентацией доли областей доступных для молекул I_p . Нами установлено, что значительную роль играет регулярность складывания це-

пей. В кристаллических матах, полученных из разбавленного раствора регулярность складывания высока, а контакт между поверхностями соседних ламелей ослаблен. В этом случае при использовании в качестве $\text{In} - \text{S}_2\text{Cl}_2$ обнаружено, что чем больше степень прививки продуктов $\text{In} (\Delta S)$, а соответственно, и исходное содержание сорбированного S_2Cl_2 , тем меньше выход g (Рис. 8). Рост ΔS указывает на повышение пористости образца и выходов процессов образования привитых продуктов, а снижение g свидетельствует о том, что хотя шивки и образуются, значительная их доля является внутримолекулярными. Степень контакта между ламелями можно увеличить путем отжига матов ПЭ. При этом осуществляется также локальное удвоение периодов складывания, что приводит к "перемешиванию" сегментов различных цепей. В результате возрастает относительная вероятность образования межмолекулярных связей, в том числе, между поверхностями соприкасающихся ламелей. Соответственно, увеличиваются выходы g при ФХ шивании (Рис. 8).

Рис. 8 Соотношение выходов гель-фракции и количеств привитых продуктов S_2Cl_2 в кристаллических матах и плёнках ПЭВД полученных в различных условиях. Нумерация соответствует Табл. 6.



В образцах полученных из расплава эффективность ФХ шивания значительно выше, чем в матах с аналогичной кристаллическостью. Это связано с большей протяженностью и подвижностью аморфных областей, значительным перекрытием молекулярных клубков и нерегулярным складыванием цепей в ламелях. В результате облегчается образование межмолекулярных шивков. Предварительный отжиг пленок полученных из расплава, вызывает уменьшение g при последующем ФХ шивании, т. к. дополнительное "перемешивание" участков различных цепей при отжиге уже не приводит к увеличению выхода межмолекулярных узлов, а возрастание η и t_k , снижает сорбцию молекул S_2Cl_2 , уменьшает подвижность и долю участков цепей вовлекаемых в процесс ФХ шивания.

В ПЭВД выходы g и η_c при ФХ шивании заметно выше, чем в ПЭВД. Следует отметить, что значения η и t_k в ПЭВД меньше, а t_a сущест-

венно выше, чем в ПЭНД, снижаются поперечные размеры и увеличивается дефектность кристаллитов. Т.о., растёт доля цепей участвующих в сшивании. Кроме того, подвижность цепей в аморфных областях ПЭВД выше, чем в ПЭНД, что облегчает рекомбинацию макрорадикалов.

Изучая влияние ориентации на ФХ сшивание ПЭ, мы установили, что в отличие от радиационного процесса, значение ρ_0/q_0 оказывается практически инвариантным степени вытяжки ПЭ. Влияние предварительной вытяжки на выходы g и n_0 при ФХ сшивании образцов ПЭНД, и СВПЭ также оказалась не очень значительной. Это является следствием того, что в отличие от ионизирующего излучения, I_n не может проникать и генерировать радикалы в кластерах напряженных проходных молекул, образующихся при ориентации. Подвижность макрорадикалов в этих кластерах недостаточна для успешной рекомбинации, однако внутренние напряжения облегчают их разрыв.

5. Строение сетки и изменения кристаллической структуры в фотохимически сшитом ПЭ

Установлено, что не только кристалличность ПЭ влияет на процесс образования в нём сетки, но проявляется и обратная связь, в результате которой ФХ сшивание ПЭ вызывает определённые изменения его надмолекулярной структуры. Исследования структуры, термодинамических и релаксационных свойств ФХ сшитых образцов ПЭ проводились нами с использованием дифракционных методов и ДСК. Информацию об изменении числа и подвижности структурных элементов ПЭ получали из температурной зависимости изменений теплоёмкости (C_p).

$T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ в пленках из ПЭВД, пленках и матах закристаллизованных из растворов ПЭНД практически не меняются если их сшивали в кристаллическом состоянии (Рис. 9а, б). По данным дифракционных измерений в целом без изменений остаются также λ , L и $t_{кр}$ ПЭ (Рис. 9с). Изменения $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ при сшивании ПЭ могут быть сопряжены с уменьшением толщины ламели, снижением свободной энергии складчатой поверхности ламели и конфигурационной энтропии аморфных областей. Нами был оценен относительный вклад этих факторов при ФХ сшивании ПЭ и параллельно были проанализированы опубликованные данные по изменениям $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ происходящим в результате радиационного сшивания ПЭ. В результате установлено, что ФХ сшивание в значительно меньшей степени затрагивает поверхностные слои ламели по сравнению с радиационным, однако сильнее снижает энтропию расплава. Это сви

детельствует о преимущественном связывании наиболее подвижных аморфных областей при ФХ сшивании, тогда как при радиационном узлы образуются на поверхностях ламелей (в переходном слое). Эти различия были подтверждены при исследовании отжига сшитых образцов, на который сетка образованная при ФХ сшивания практически не оказывает никакого действия в отличие от радиационного.

Рекристаллизация сшитых образцов, как видно из Рис. 9, приводит к снижению $T_{пл}, \text{ж}$, $l_{кр}$, происходящему симбатно росту ρ_c . Это сопровождается заметным повышением ΔC_p в областях α - и β -переходов. Аналогичные изменения параметров кристаллической структуры и интенсивности релаксационных переходов следуют после сшивания ПЭВД или ПЭНД в расплаве. Они указывают на частичное подавление кристаллизации в сшитом ПЭ, которое вызвано потерей способности к складыванию в ламели участков цепей примыкающих к узлам сетки.

Установлено также, что в ПЭВД и ПЭНД ФХ сшитых в присутствии КС или 2-этил-АХ изменения в области релаксационных переходов, а также $T_{пл}, \Delta H_{пл}, \text{ж}$ и $l_{кр}$ выражены в меньшей степени, чем в пленках, ФХ сшивание которых инициировано S_2Cl_2 и SO_2Cl_2 . Это указывает на несоответствие топологии сеток, полученных в присутствии различных In . Оно проявляется и в набухших сетках. Так, в ПЭ сшитом в присутствии относительно малосовместимых ФВ In равновесная степень набухания выше, а модуль набухших образцов и предельное удлинение до разрыва ниже по сравнению с пленками, сшивание которых фотоиницировано S_2Cl_2 и SO_2Cl_2 . Эти различия следует рассматривать как следствие

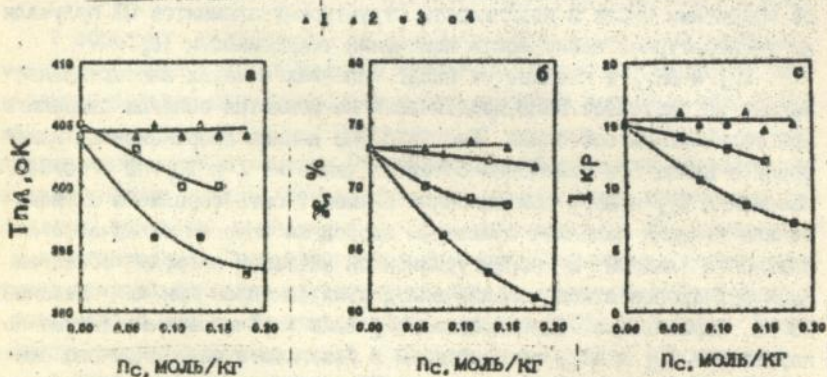


Рис. 9 Изменение а) $T_{пл}$; б) ΔH и в) $l_{кр}$ в результате сшивания ПЭНД In : S_2Cl_2 (1,3) и КС (2,4) до (1,2) и после рекристаллизации (3,4)

меньшего содержания упруго-активных цепей, и большей гетерогенности сетки образованной в присутствии слаборастворимого I_n . Природа такого явления связана с тем, что при введении слаборастворимых I_n в расплав полимера, он частично может оставаться в виде микрокристаллов. Под действием УФ-облучения концентрация макрорадикалов, а соответственно и сшивок, вблизи поверхности таких микрокристаллов оказывается выше, чем в других аморфных областях полимера. Различия в топологии сетки не отражаются на выходах гель-фракции, однако тетрафункциональные узлы образованные вблизи поверхности микрокристаллов, дают эластический отклик аналогичный одному многофункциональному узлу. Малые молекулы S_2Cl_2 и SO_2Cl_2 , сорбированные из газовой фазы, распределяются равномерно в аморфных областях ПЭ и образуют при УФ-облучении более однородную сетку.

Дополнительным фактором, изменяющим топологию сеток полученных в ПЭ путем ФХ сшивания, является использование ПМР. Было установлено, что снижение $T_{п,д}$ и $\Delta H_{п,д}$ в образцах сшитых в присутствии ПМР после рекристаллизации или в результате сшивания в расплаве ниже, чем в сшитых в аналогичных условиях без ПМР и даже имеющих более низкие g . Это подтверждает образование в присутствии ПМР многофункциональных узлов, которыми являются цепи ПМР, привитые к нескольким макромолекулам ПЭ. Такие каркасные сочленения в меньшей степени препятствуют кристаллизации ПЭ, чем соответствующее число независимых тетрафункциональных узлов.

Т.о., установлено, что ФХ сшивание ПЭ в твердом состоянии слабо влияет на его кристаллическую структуру, однако сказывается на интенсивности различных релаксационных переходов. Кристаллизация образцов ФХ сшитых в расплаве затруднена, а формирующаяся структура оказывается более дефектной. Влияние оказываемое ФХ сшиванием на процессы кристаллизации, плавления и релаксационные переходы в ПЭ зависит от природы I_n , что связано с различной степенью гетерогенности образовавшейся сетчатой структуры.

6. Физико-механические свойства ФХ сшитого ПЭ

Было установлено, что различия в строении сеток и кристаллической структуры ФХ сшитого ПЭ отражаются и на его физико-механических свойствах. Это проявляется в форме кривых растяжения и уровне показателей кратковременной прочности. Так в образцах сшитых при $T < T_{п,д}$ несколько увеличивается предел текучести (b_y) и мо-

дуль (E), определяемые кристаллической структурой, но сокращаются инвариантный участок кривой растяжения и удлинение до разрыва (ϵ_b). Разрывные напряжения (σ_b) несколько возрастают, что соответствует вкладу эластической составляющей сетки. Эти изменения наиболее выражены в образцах сшитых с использованием SO_2Cl_2 и S_2Cl_2 , и менее всего проявляются если сетка в ПЭ формируется в присутствии ФВ In и ПМР. В образцах сшитых в расплаве наблюдается уменьшение b_0 и E , а ϵ_b и σ_b могут несколько возрасть. Это связано с большей гомогенностью формирующейся сетки и уменьшением размеров кристаллитов. Более равномерное перераспределение напряжений между структурными элементами, повышает пластичность и способствует ориентационному упрочнению этих плёнок. Влияние ФХ сшивания на прочностные свойства ПЭ возрастает с температурой, особенно, при переходе в расплав. Это связано с разрушением кристаллической структуры и возрастанием влияния эластических свойств сетки. Если эта сетка дополнительно стабилизирует ещё сетку зацеплений, то эффект усиливается. Так динамический модуль упругости в ФХ сшитых СВПЭ волокнах сохраняется на уровне 100 МПа, а модуль потерь -10МПа при 200°C, тогда как несшитые волокна при $T > T_{пд}$ сразу разрушаются.

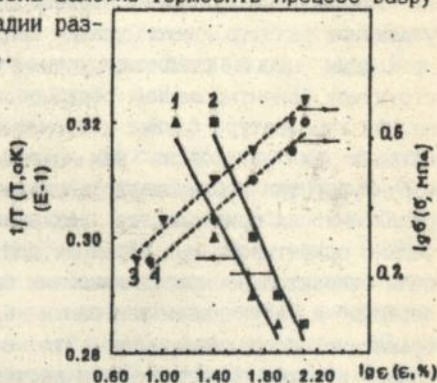
Кристаллическая структура и строение сетки влияют также на ползучесть и долговременную прочность ФХ сшитых образцов. Установлено, что сшивание ПЭ до точки гелеобразования практически не изменяет его ползучести ($\epsilon_{п}$). Следует отметить, что в несшитых и в сшитых в присутствии ФВ In образцах наблюдали две области ползучести. Первая характеризуется более высокой скоростью деформации и соответствует распрямлению проходных цепей с высокой конформационной энтропией. Вторую область следует отнести к процессу вытягивания участков цепей из тела ламелей, что требует большей энергии активации и происходит с меньшей скоростью. ФХ сшивание ПЭ инициированное SO_2Cl_2 полностью подавляет первую стадию ползучести, что связано с более равномерным сшиванием аморфных областей. Зависимости $\epsilon_{п}$ от T и напряжения (Рис. 10) были аппроксимированы следующей формулой:

$$\epsilon_{п} = a_0 t^n b^m \exp(-Q/RT),$$

где a_0 , n , m - константы; Q - энергия активации процесса ползучести. Значения n для сшитых и несшитых образцов равны между собой, но возрастают с увеличением толщины ламелей ПЭ. Аналогичное соотношение выполняется для энергий активации и значений m . Т.о. снижение

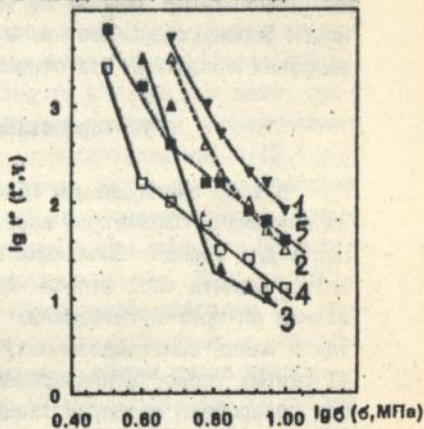
ползучести в ФХ сшитых образцах проявляется на первой быстрой стадии, что связано с закреплением в результате сшивания проходных цепей. Однако сшивка не способна заметно тормозить процесс разрушения ламелей на медленной стадии развития деформаций в ПЭ при $b < b_y$.

Рис. 10 Зависимость $\epsilon_{п}$ исходного (1, 3) и ФХ сшитого ПЭВД (2, 4) от температуры при $b = \text{const}$ (3, 4) и от напряжения при $T = \text{const}$. Время испытаний 170ч, $In - SO_2Cl_2$, $g = 80\%$



Изотермы длительной прочности (t^*) исходных и ФХ сшитых пленок ПЭ имеют L-образный характер (Рис. 11). Это указывает на существование двух интервалов: пластического и хрупкого разрушения, соответственно при низких и высоких b . Длительная прочность повышается в результате ФХ сшивания в большей степени, чем кратковременная, при этом эффект достигаемый в ПЭВД выше, чем в ПЭНД. Это может быть связано с затруднениями фибрилляции сшитого ПЭНД в вершинах растущих трещин, тогда как в разветвленных ПЭВД подобный процесс не играет существенной роли. Кроме того, относительная долговечность ПЭ увеличивается с повышением гомогенности сетки и ростом Γ .

Рис. 11 Кривые длительной прочности несшитых (1, 4) и сшитых в присутствии 2-этил-АХ (2) и SO_2Cl_2 (3, 5) пленок ПЭВД (1-3) и ПЭНД (4, 5) при $80^\circ C$.



Одним из основных направлений использования сшитого ПЭ является производство термоусадочных материалов. Было установлено, что термоусадочные характеристики ФХ сшитого ПЭ, прежде всего напряжение усадки (b_{yc}), увеличиваются не только с ростом степени вытяжки,

но и при увеличении плотности и гомогенности сетки в образцах сшитых до ориентации, а в некоторых случаях и после ориентации.

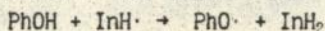
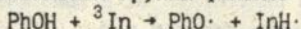
Анализ температурных зависимостей усадочных напряжений и C_p , указывает на то, что усадка связана с релаксацией выпрямленных проходных цепей стабилизирующих термодинамически неравновесную структуру ориентированных образцов. Состояние этих цепей при комнатной температуре близко к стеклообразному, а при нагревании происходит их релаксация как путем реорганизации кристаллической структуры, так и благодаря "выскальзыванию" участков цепей из закрепляющих их кристаллитов. ФХ шивание, в том числе и предварительно ориентированных образцов, дополнительно фиксирует проходные цепи относительно кристаллических блоков, препятствуя их "выскальзыванию" и увеличивает тем самым b_{yc} , причем более заметно по сравнению с радиационным. Это является ещё одним аргументом в пользу меньшей подверженности деструкции напряженных проходных цепей при использовании ФХ метода.

Т.о., в результате ФХ шивания происходит существенное повышение устойчивости ПЭ к длительным нагрузкам и улучшение его термомеханической стабильности; появляется возможность дополнительного регулирования термоусадочных свойств ПЭ материалов. Характер изменения свойств ПЭ зависит не только от плотности, но и от гетерогенности формирующейся сетки, в том числе и гетерогенности в пределах аморфных областей, что открывает возможности их регулирования.

7. Термостабилизация ФХ сшитого ПЭ

В ходе эксплуатации большинства изделий из полиолефинов одним из важнейших параметров выступает его термоокислительная стабильность. Для термостабилизации ПЭ материалов, как правило, используют антиоксиданты (АО) относящиеся к ароматическим аминам или производным ди-трет-бутилфенола. Из числа последних АО, как известных, так и вновь синтезированных, мы выбрали соединения для получения ФХ сшитых термостабилизированных композиций. Процесс термоокисления контролировали преимущественно по изменению индукционного периода поглощения кислорода ($\tau_{инд}$) в манометрической установке. В то же время было показано, что характер зависимости этих значений от природы АО и условий шивания коррелирует с изменениями индукционных периодов разгорания хемилюминисценции, скоростью снижения удлинения до разрыва и выходом продуктов термоокисления.

Установлено, что $\tau_{\text{инд}}$ ПЭ плёнок содержащих фенольные АО монотонно снижается под действием УФ-света. Это связано с прямым фотолизом АО или его взаимодействием с синглетным кислородом. Скорость расходования АО существенно увеличивается в фотоинициированном процессе. По-видимому, это является следствием участия лабильных атомов водорода гидроксильной группы фенолов в реакциях типа:



В результате термическая стабильность ФХ шитых образцов существенно снижается. Это снижение зависит от природы используемого АО и условий УФ-облучения. Особенно заметно для плёнок толщиной 0,15-0,20 мм оно проявляется при $I < (0,7-8,8) \cdot 10^{17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и при $T > 80^\circ \text{C}$. Это происходит вследствие возрастания концентрации и подвижности молекул O_2 в ПЭ, ведущего к повышению выхода реакций окисления. При высоких T увеличивается также ингибирующее действие АО на процесс ФХ шивания ПЭ. Указанные пределы I и T обозначают границы оптимальных условий проведения ФХ шивания ПЭ, а сравнительные исследования различных АО позволяют предложить сочетания АО-In, при использовании которых можно получить материал с высокой термостабильностью. Из соединений выпускаемых промышленностью в ФХ шиваемых композициях успешно могут быть использованы 1-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-оксифенилпропиогидразида)-4-(3'',5''-ди-трет-бутил-4''-оксифенил-этил)-1,2-дигидро-1,5,2,3-фосфооксидазол (ФАУ-13) и пентаэритрилтетраakis-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)пропионат] (Irganox1010). Из впервые испытанных соединений активность близкую или даже превышающую Irganox 1010 в шитых композициях проявили аминоэтиленамид 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)- и оксиэтиленамид 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)-пропионовой кислоты. Ингибирующее действие этих АО на шивание ПЭ инициированное ФВ In незначительно. Слабый ингибирующий эффект фенольные АО проявляют и при шивании ПЭ фотоинициированном S_2Cl_2 и PCl_3 , а в присутствии SO_2Cl_2 , POCl_3 и PSCl_3 происходит даже рост g . Такое интенсифицирующее действие АО, по-видимому, связано с их взаимодействием с фотопродуктами In способными иначе присоединяться к макрорадикалам снижая выход шивков.

Шивание ПЭ содержащего фенольные АО инициированное хлоридами серы и фосфора приводит к падению его термостабильности, но при использовании S_2Cl_2 и PSCl_3 зависимость $\tau_{\text{инд}}$ от g характеризуется ростом $\tau_{\text{инд}}$ на глубоких стадиях шивания (Рис. 12). При этом достигнутый уровень $\tau_{\text{инд}}$ не меняется после хранения шитых плёнок

темновых условиях в течение многих месяцев. Наилучшие результаты получены при фотоиницированном S_2Cl_2 сшивании ПЭ содержащего ФАУ-13 или Irgalox 1010. Установлено, что в числе фотопродуктов S_2Cl_2 в ПЭ возникают RS_2S или S_2 , которые, являясь активными ловушками радикалов, могут взаимодействовать с феноксильными радикалами, образовавшимися в результате ФХ и темновых реакций АО подобно тому, как последние взаимодействуют с O_2 или RO_2 .:

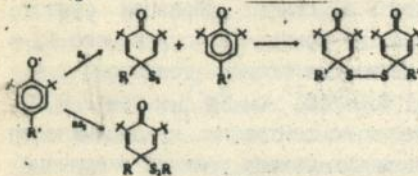
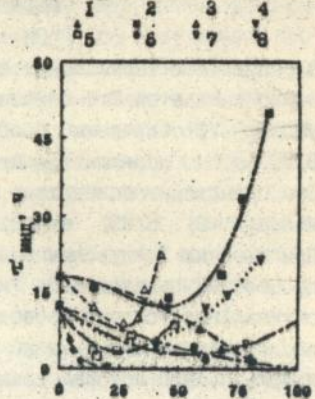


Рис. 12 Зависимость $\tau_{инд}$ в ПЭ содержащем ФАУ-13 (1-3) и Irgalox 1010 (4-8) от глубины сшивания (выход g) фотоиницированного S_2Cl_2 (1, 4); SO_2Cl_2 (2, 5); $PSCl_3$ (3, 6); PCl_3 (7) и $POCl_3$ (8)



Эти соединения, а также образующиеся при сшивании алифатические сульфиды могут действовать в качестве стабилизаторов, обеспечивающих расщепление гидропероксидов на нерадикальные продукты, окисляясь в свою очередь до сульфидов и сульфоксидов. Стабильность таких образцов при длительном хранении обусловлена прививкой АО.

Т. о., найден ряд АО способных, практически не ингибируя ФХ сшивание ПЭ, обеспечить высокую последующую термостабильность сшитого материала. Эти АО содержат две и более ди-трет-бутилфенольные группы, а иногда и другие группы способные участвовать в радикальных процессах.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы ФХ сшивания ПЭ. Для этого проведено систематическое изучение фотофизических и фотохимических свойств, а также фотоиницирующей способности в ПЭ матрице около ста новых соединений, которые по механизму действия подразделяются на две группы - фотовосстанавливающиеся и фотофрагментирующиеся. Установлена закономерная связь активности I_n с их структурой. Определены пути интенсификации процесса ФХ сшивания ПЭ

и влияние на него молекулярной и надмолекулярной структуры полимера, концентрации I_n и параметров УФ-облучения. Изучено изменение кристалличности, релаксационных и механических свойств ПЭ в результате его ФХ сшивания. Найдены способы термостабилизации ФХ сшитого ПЭ. Совокупность полученных данных приближает ФХ сшивание ПЭ по уровню научной проработки, и доказывает его конкурентную способность, по отношению к радиационному и пероксидному методам. Ряд из этих результатов заслуживают особого упоминания.

2. Доказано, что обязательным условием для эффективного протекания реакций фотовосстановления I_n , принадлежащих к классу ароматических кетонов и хинонов является возрастание энергий возбуждённых уровней их молекул в последовательности: T_{n1} , T_{n2} , S_{n1} , S_{n2} и высокие выходы интеркомбинационной конверсии на нижний T_{n1} уровень. Это открывает возможность скрининга новых I_n по их спектрально-люминесцентным свойствам.

3. Установлено, что в рядах производных АХ, БФ и ТКС выходы сшивок, генерированные на стадии фотовосстановления закономерно увеличиваются при возрастании подвижности молекул I_n . Доказана значительная роль вторичных ФХ реакций ароматических кетонов и хинонов в иницировании радикальных процессов в ПЭ. Это должно в наибольшей степени учитываться при эксплуатации ФХ сшитых плёнок и создании материалов с программированной деструкцией. Совокупность полученных данных позволяет вести направленный синтез фотохимически активных ароматических кетонов и хинонов.

4. Показано, что активность фотофрагментирующихся I_n в ПЭ определяется скоростью разложения и реакционной способностью их радикальных фрагментов. Наиболее значительная сорбционная способность характерна для монохлористой серы и хлористого сульфурла, и позволяет получить при их использовании самую высокую плотность сетки.

5. Установлено, что полимерная матрица оказывает существенное влияние на ход ФХ и темновых реакций низкомолекулярных допантов, особенно, если они носят бимолекулярный характер. Показано, что возрастание роли клеточного эффекта и диффузионных ограничений в ПЭ формирует зависимость эффективности I_n на стадии фотовосстановления от его строения; приводит к увеличению выходов привитых фотопродуктов; подавлению реакций диспропорционирования семихинонных и димеризации кетильных радикалов, процессов самотушения и тушения триплетных состояний I_n молекулами кислорода и другими акцепторами.

6. Разработан ряд методов интенсификации процесса ФХ сшивания

ПЭ, из которых наиболее перспективными являются - использование модифицированных концентратов I_n и введение добавок полифункциональных мономеров. В последнем случае происходит образование каркасных структур состоящих из цепочек заподимеризованного мономера привитых к нескольким макромолекулам ПЭ.

7. Установлено закономерное влияние интенсивности УФ-облучения, температуры, концентрации I_n и реакционно-способных добавок на ФХ шивание и окисление ПЭ, позволяющее регламентировать и оптимизировать данные процессы.

8. Показано, что в ходе фотоиницированного процесса выходы швиков несколько выше в разветвленном ПЭВД по сравнению с линейным ПЭНД, но практически не зависят от исходной молекулярной массы. Возрастание последней приводит к снижению концентрации швиков необходимых для перехода ПЭ в нерастворимое состояние.

9. ФХ шивание при $T < T_{пл}$ протекает исключительно в аморфных областях ПЭ, доступных для молекул I_n , и не затрагивает кристаллические и переходные области. Соответственно, с увеличением доли последних снижается эффективность шивания. Предварительная ориентация практически не проявляется в процессе образования сетки до 30-ти кратной вытяжки. Вероятность образования эластически неэффективных внутримолекулярных узлов увеличивается при шивании макромолекул упакованных в отдельные компактные блоки в теле ламели, что характерно для кристаллических матов полученных из разбавленных растворов ПЭ.

10. Найдены эффективные антиоксиданты для получения термостабилизированного ФХ шитого ПЭ. Установлено, что термоокислительная стабильность ПЭ содержащего фенольные антиоксиданты может возрасти при ФХ шивании инициированном монохлористой серой или хлористым тиофосфорилем.

11. ФХ шивание при $T < T_{пл}$ не затрагивает кристаллической структуры ПЭ и, одновременно, позволяет улучшить его кратковременные прочностные характеристики, особенно, при высоких температурах, достичь значимого роста таких важных эксплуатационных свойств, как долговечность и термомеханическая стабильность, снизить ползучесть, увеличить напряжения термоусадки и расширить температурный интервал проявления термоусадочных свойств.

12. Проведенные исследования положены в основу разработки новых технологических процессов получения термоусадочных упаковочных и дублированных электроизоляционных пленочных материалов.

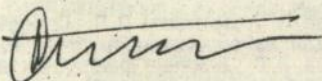
1. Качан А. А., Замотаев П. В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов (монография). - Киев: Наукова думка, 1990. - 277 с.
2. Замотаев П. В. Определение параметров сетчатой структуры свитого ПЭ (обзор). // Пласт. массы. - 1984. - N 11. - С. 10-13.
3. Zamotaev P. V. Photoinitiated crosslinking of polyethylene. (review). // Macromol. Chem. Macromol. Symp. - 1989. - 28. - P. 287-304.
4. Замотаев П. В. Фотовосстановление ароматических кетонов и хинонов, применяемых в качестве фотоинициаторов радикальных процессов в химии высокомолекулярных соединений (обзор). Химия, выс. энергий, 1985, т. 19, N 4, с. 347. Библ. 126 назв. / Рук. деп. в ВИНТИ 4. 01. 1985, N 146-85 Деп. /
5. Замотаев П. В., Качан А. А., Лицов Н. И. Фотохимическое поведение ксантона в полистирольной матрице. Тез. докл. IV Всесоюз. совещания по фотохимии. - Л.: 1981, с. 291.
6. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Качан А. А. Влияние добавок силоксановых олигомеров на фотохимическое сшивание и свойства ПЭВД. // Пласт. массы. - 1982. - N 4. - С. 34-35.
7. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Качан А. А. О некоторых особенностях фотохимического сшивания полиэтилена, сенсibilизированного ксантоном. // Высокомолек. соед. - 1982. - 24Б, N 8. - С. 577-580.
8. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Николаевская В. И., Качан А. А. Исследование миграции некоторых фотосенсибилизаторов из полиэтиленовых пленок. // Высокомолек. соед. - 1983. - 25Б, N 5. - С. 813-816.
9. Замотаев П. В., Яковлев В. Б., Лицов Н. И., Качан А. А. Спектрофотометрическое исследование фотопревращения антрахинонов в полистирольной матрице. // Ж. прикл. спектроскоп. - 1983. - 39, N 5. - С. 813-816.
10. Замотаев П. В. Особенности фотопревращения метилантронов в ПЭ и их использование для иницирования процесса сшивания полимера. Тез. V Всесоюз. конф. молод. ученых. по физ. химии, 15-19 октября 1983, Москва, С. 98-99.
11. Замотаев П. В., Лицов Н. И. Выбор оптимальных параметров фотохимического сшивания полистирольной пленки. // В сб. Нефтепереработка и нефтехимия. - Киев: Наукова думка. - 1984. - 36. - С. 60-64.
12. Замотаев П. В., Качан А. А., Лицов Н. И., Андреев В. Л. Влияние температуры на процесс сенсibilизированного фотохимического превращения ПЭ. // Пласт. массы. - 1984. - N 3. - С. 30-34.
13. Замотаев П. В., Цехмистренко И. Б., Андреев В. Л., Лицов Н. И., Качан А. А. Моделирование фотоиницированных процессов в вязком слое. // Высокомолек. соед. - 1984. - 26Б, N 6. - С. 430-433.
14. Замотаев П. В. Влияние условий облучения на фотохимическое сшивание ПЭ пленки. // Труды IV Всесоюз. конф. молодых ученых по проблемам нефтехимии. - М.: НИИХИ, 1984. - С. 157-161.
15. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Качан А. А., Пономарева Е. И. Фотосенсибилизированное сшивание ПЭ. // Пласт. массы. - 1984. - N 11. - С. 14-16.
16. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Качан А. А., Андреев В. Л. Влияние интенсивности облучения на фотоиницированные процессы в ПЭ. // В сб. Радиационная химия и радиационная технология. - К.: Наукова думка, 1985. - С. 225-231.
17. Замотаев П. В., Гранчак В. М., Лицов Н. И. Влияние строения производных бензофенона на эффективность фотоиницированного ими сшивания ПЭ. // Высокомолек. соед. - 1985. - 27А, N 10. - С. 2652-2657.
18. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Качан А. А. Особенности превращения антрацена в ПЭ матрице. // Хим. выс. энергий. - 1985. - 19, N 6. - С. 716-722.
19. Замотаев П. В., Качан А. А. Особенности фотохимических превращений ароматических кетонов и хинонов в ПЭ матрице. // Тез. V Всес. совещ. по фотохимии, 1985, Черногловка. - С. 315.

20. Замотаев П. В., Качан А. А. Фотохимическое сшивание полиэтилена иницированное моно- и бидерными хинонами. // Укр. хим. журнал. - 1986. - 52, N 12. - С. 1309-1312.
21. Zamotaev P. V., Litsov N. I., Kachan A. A. Photochemical reactions of 9,10-antraquinones and some of its derivatives in polyethylene. Crosslinking of polymer initiated by them. // Polymer photochem. - 1986. - 7, N 2. - P. 139-152.
22. Замотаев П. В., Качан А. А., Гевусь О. И., Дикий М. А. Фотоиницированное сшивание ПЭВД в присутствии перекисных соединений. // Пласт. массы. - 1986. - N 9. - С. 31-33.
23. Zamotaev P. V. Photochemická modifikace polyethylenu proziskany teplem smzstytelných materialu. // Plasty a jeich zkouseni. Sborník přednasek, 1986, Brno. - S. 183-191.
24. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Качан А. А. Влияние добавок сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) на фотохимическое сшивание ПЭ и свойства полученных композиций. // Тез. III Всес. конф. композиц. полим. материалов, М., 1987 - С. 57-58.
25. Замотаев П. В. Влияние перекисей и многофункциональных мономеров на процесс фотохимического сшивания полиэтилена. // Тез. III Всес. конф. по физ. хим. полим., Л., 13-17 октября 1988. - С. 21-22.
26. Замотаев П. В. Возможности метода фотохимического сшивания полиэтиленовых пленочных материалов. Тез. Международ. конф. ПЛАСТКО'87. Готвальдов, ЧССР, 1987. - С. 36-38.
27. Замотаев П. В., Сикирин Р. В. Фотоиницированная деструкция атактического полипропилена. // В сб. Нефтепереработка и нефтехимия. - Киев.: Наукова думка. - 1990. - 38. - С. 40-43.
28. Глаголев Р. В., Скубин В. К., Кутепов Д. В., Замотаев П. В. Влияние природы фотоинициатора на фотопроцессы в полиэтилене. // Укр. хим. журнал. - 1988. - 54, N 11. - С. 1216-1220.
29. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Качан А. А. Влияние добавок сополимера этилена с винилацетатом на фотоиницированное сшивание ПЭ. // Пласт. массы. - 1989. - N 7. - С. 32-38.
30. Замотаев П. В., Андреев В. Л., Хофбауэр Э. Й. Влияние температуры и интенсивности облучения на фотоиницированное сшивание ПЭ в присутствии многофункциональных мономеров. // Пласт. массы. - 1988. - N9. - С. 40-45.
31. Замотаев П. В., Андреев В. Л., Стрельцова З. О., Качан А. А., Моев А. Г. Влияние добавок многофункциональных мономеров на фотоиницированное сшивание ПЭ. // Пласт. массы. - 1988. - N 12. - С. 29-31.
32. Zamotaev P. V. Photoinitiated crosslinking of polyethylene // Abstr. 7th IUPAC Conf. on Modif. Polymers, 1988, Bratislava, CSSR. - P. 98-101.
33. Zamotaev P. V., Luzgarev S. A. PE crosslinking photoinitiated by benzoquinones and naphthoquinones. // Angew. Macromol. Chem. - 1989. - 173, N 2823. - P. 47-53.
34. Zamotaev P. V. Study of the possibility of peroxides photosensitized decomposition in PE. // Polym. L. grad. and Stab. - 1989. - 26, N 1. - P. 65-77.
35. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Хофбауэр Э. Й., Симоненко Г. И. Оптимизация условий фотохимического сшивания термостабилизированных пленочных материалов. // Хим. технол. - 1989, N 6. - С. 37-41.
36. Замотаев П. В., Гранчак В. М. Фотоиницированное тиоксантоном сшивание ПЭ. // Высокомолек. соед. - 1989. 31A, N 10. - С. 2136-2140.
37. Замотаев П. В., Качан А. А. Изучение возможности фотосенсибилизированного разложения перекисных соединений в полиэтиленовой матрице. // Укр. хим. журнал. - 1989. - 55, N 1. - С. 96-100.
38. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Гордиенко В. А., Качан А. А. Особенности сшивания сополимера этилена с винилацетатом. // Химия высоких энергий. - 1989. - 23, N 5. - С. 469-470.
39. Замотаев П. В., Митюхин О. П., Стрельцова З. О., Глушкова Л. В. Термостабилизация фотохимически сшитых ПЭ материалов антиоксидантами фенольного типа. // Пласт. массы. - 1989, N 4. - С. 56-58.

40. Zamotaev P.V. Photoinitiated polyolefines crosslinking. // Abstr. PPS Autumn Meeting, 1989, Kerkrade, the Netherlands. - P. 9-10.
41. Замотаев П. В., Качан А. А., Лицов Н. И., и др. Способ получения электроизоляционного пленочного материала. А. с. 1479317 от 15.01.1989.
42. Яковлев В. В., Лицов Н. И., Замотаев П. В. и др. Способ изготовления термоусадочных шитых рукавных полиолефиновых пленок с устройством для его осуществления. А. с. 1510263 от 22.05.1989.
43. Zamotaev P. Photocrosslinking of PE in the pre-gel region. // Integration of Polym. Sci. and Technol. - 1989. - 4. - P. 211-216.
44. Замотаев П. В., Лузгарев С. В. Фотопревращение производных антраона в полиэтиленовой матрице. // Химия высок. энергий, 1990, Библ. назв. 8 (Деп. ВИНТИ, 18.10.89. N 8338-В89).
45. Замотаев П. В., Митюхин О. П. Сшивание ПЭ в присутствии ароматических фотофрагментирующих карбонильных соединений. // Пласт. массы. - 1990, N 2. - С. 63-64.
46. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Митюхин О. П. Особенности строения сеток химических узлов в ПЭ фотохимически сшитом в присутствии различных фотоинициаторов // Высокомолек. соед. - 1990. - 32А, N 12. - с. 2430-2436.
47. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Глушкова Л. В. Термостабилизация фотохимически шитых полиэтиленовых пленок. // Тез. докл. IX Всес. конф. Синтез и исследование эффективности химических для полимерных материалов, Тамбов, 1990. - С. 45-46.
48. Замотаев П. В., Митюхин О. П., Лузгарев С. В. Исследование фотоиницирующей способности ароматических кетонов и хинонов в процессе сшивания полиэтилена. // Там же. - С. 46-47.
49. Замотаев П. В., Стрельцова З. О. Роль среды при фотоиницировании радикальных процессов ароматическими карбонилсодержащими соединениями. // Тез. Всес. конф. Кинетика радикальных жидкофазных реакций, Ярославль, 1990. - С. 50-52.
50. Zamotaev P.V. New materials obtained by modification of polyolefines. // Abstr. Inter. Seminar Nontraditional methods of polym. synthesis, Alma-Ata, 1990. - P. 95.
51. Zamotaev P.V., Mityukhin O.P., Luzgarev S.V. 9,10-antraquinone derivatives as photoinitiators of PE crosslinking or degradation. // Polym. Degrad. and Stab. - 1992. - 32, N 3. - P. 195-210.
52. Zamotaev P.V., Streltsova Z.O. Thermo-oxidative stabilization of photochemically crosslinked polyethylene. // Ibid. - 1992. - 33, N 3. - P. 267-274.
53. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Митюхин О. П., Сергиенко С. А. Способ получения полиолефиновой композиции для изготовления пленки. А. с. 1754734
54. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Митюхин О. П. Способ получения полиолефиновой композиции для изготовления пленки. А. с. 1754988
55. Замотаев П. В., Стрельцова З. О. Влияние различных добавок на сшивание ПЭ, фотоиницированное монохлористой серой и хлористым сульфуром. // Пласт. массы. - 1992. - N 4. - С. 47-50.
56. Замотаев П. В., Стрельцова З. О. Стабилизация ПЭ пленок фотохимическим сшиванием в присутствии монохлористой серы и хлористого сульфурала. // Высокомолек. соед. - 1991. - 33А, N 6. - С. 1198-1203.
57. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Сергиенко С. А. Исследование влияния фотохимического сшивания на ползучесть и долговечность полиэтилена. // Ж. прикл. химии. - 1990. - 63, N 4. - С. 873-878.
58. Замотаев П. В., Митюхин О. П., Лузгарев С. В., Стрельцова З. О. Особенности фотопревращения галогенпроизводных антрахинона в полиэтилене. // Химия высоких энергий. - 1991. - 25, N 2. - С. 160-165.
59. Замотаев П. В., Есауленко Г. Б., Сергиенко С. А. Фотохимическое сшивание ориентированного линейного полиэтилена. // Высокомолек. соед. - 1992. - 34А, N 5. - С. 45-50.

60. Замотаев П. В., Гудова Э. Г., Стрельцова З. О. Влияние морфологии полиэтилена на эффективность его фотохимического сшивания. // Докл. АН УССР. - 1991. - № 10. - С. 145-149.
61. Замотаев П. В., Стрельцова З. О., Есауленко Г. Б. Фотохимическое сшивание линейного полиэтилена с различной морфологией. // Хим. выс. энергий. - 1992. - 26, № 5. - С. 452-456.
62. Замотаев П. В., Митюхин О. П. Фотохимическое сшивание линейного полиэтилена. // Укр. хим. журнал. - 1992. - 58, № 9. - С. 811-816.
63. Замотаев П. В., Митюхин О. П., Усенко А. А. Фотохимическое сшивание полиэтилена высокого давления. Структура и термодинамика плавления. // Высокомолек. соед. - 1992. - 24Б, № 6. - С. 18-27.
64. Zamotaev P. V. Some mechanical properties of crosslinked PE/PP blends. Abstr. of the 1st. East-West IPI Meeting, Smolenice Castle, Czechoslovakia, 1992. - P. 38-39.
65. Замотаев П. В., Митюхин О. П. Влияние многофункциональных мономеров на процесс образования сетчатой структуры при фотохимическом сшивании полиэтилена. // Докл. АН Украины. - 1992. - № 9. - С. 125-126.
66. Замотаев П. В., Сергиенко С. А., Стрельцова З. О. Термоусадочные характеристики фотохимически сшитых полиолефиновых пленок. // Журн. прикл. химии. - 1993. - 66, № 3. - С. 562-569.
67. Zamotaev P. V., Privalko E. G., Mityukhin O. P., Bogdanovich V. M. Structural changes in the semi-crystalline photo-crosslinked linear polyethylene. // Ukr. Polymer Journal. - 1992. - 1, № 3-4. - P. 221-240.
68. Zamotaev P. V. Photocrosslinking of highly oriented high modulus PE. // Abstr. Orient. Phenomena in Polymers. 25th Europhysics Conf. on Macromolecular Physics, St. - Petersburg, 1992. - P. 90.
69. Замотаев П. В., Митюхин О. П. Фотоиницированное сшивание ПЭВД в присутствии многофункциональных мономеров. // Высокомолек. соед. - 1993. - 32А, № 4. - с. 87-92.
70. Замотаев П. В., Стрельцова З. О. Влияние морфологии полиэтиленовых материалов на эффективность их фотохимического сшивания и результирующие свойства. // Тез. докл. на Международную конференцию по фотохимии СНГ, Киев, 1992. - С. 124.
71. Замотаев П. В., Митюхин О. П. Роль среды при фотоиницировании радикальных процессов ароматическими карбонилсодержащими соединениями. // Там же. - С. 149.
72. Замотаев П. В., Митюхин О. П. Исследование особенностей протекания в полиэтилене процессов, фотоиницированных ароматическими карбонилсодержащими соединениями. // Тез. докл. XI Сопещания по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Минск, 1992. - С. 235-237.

СОИСКАТЕЛЬ



Подп. к печ. 13.05.93. Формат 60 × 84 $\frac{1}{2}$ Бумага Тум 42
Печ. офс. Усл. печ. л. 2,3 Уч.-изд. л. 1,5 Тираж 110
Зак. 3-3663

Киевская книжная типография научной книги. Киев, Ресина, 4.

465864

AB 27.669