КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

МІТЮХІН Олег Петрович

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ФОТОХІМІЧНОГО ЗШИВАННЯ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ СУМІШЕЙ ПОЛІОЛЕФІНІВ

02.00.06 — хімія високомолекулярних сполук

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ — 1995

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00756173 (Т)

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

МІТЮХІН Олег Петрович

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ФОТОХІМІЧНОГО ЗШИВАННЯ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ СУМІШЕЙ ПОЛІОЛЕФІНІВ

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ-1995

АВ 31.809

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук ЗАМОТАЄВ П. В.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор ДІЛУНГ Й. Й.

кандидат хімічних наук КОЛЕНДО А. Ю.

Провідна організація: Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Захист дисертації відбудеться "28" лютого 1995р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої Вченої Ради Д 068.18.02 у Київському Університеті ім. Тараса Шевченка, ауд. 518 хімічного факультету.

Адреса: 252601, МСП, Київ-17, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського університету ім. Тараса Шевченка, м. Київ, вул. Володимирська, 64.

Автореферат розісланий "27" січня 1995р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 068.18.02 КИСІЛЬ В. М.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ. Для покращення механічних характеристик композиційних матеріалів на основі сумішей поліолефінів (ПО), що є багатофазними системами, окрім оптимізації процесу змішування, зараз застосовуються компатибілізатори, наприклад, сополімери етилену і пропілену різної будови; зшивання композицій під дією радіаційного опромінення; хімічне зшивання, ініційоване пероксидами.

Метод фотохімічного зшивання ПО дедалі більше привертає до себе увагу дослідників, завдяки економічності та простоті використання. Можна передбачити, що застосування саме цього методу буде ефективним для зшивання плівкових матеріалів на основі сумішей ПО. Низькомолекулярні домішки концентруються переважно в міжфазних областях, що приводить до більшої інтенсивності фотоініційованих процесів саме в цих регіонах, модифікація яких має вирішальний вплив на фізико-механічні властивості сумішей та композиційних матеріалів на їх основі. Метод фотохімічного зшивання характеризується порівняною селективністю, малою енергоємністю, простотою апаратурного оформлення. На відміну від пероксидних зшиваючих систем, фотоініціатори та коагенти зшивання можуть бути введені до розплаву при підвищеній температурі. УФ-випромінювання не спричиняє такої значної деструкції полімерних ланцюгів ПО, а особливо поліпропілену (ПП), як випромінювання високих енергій. При проведенні *радіаційного* зшивання високоенергетичне випромінювання пронизує товщу модифікованого матеріалу, неселективно породжуючи активні радикальні центри, в тому числі в кристалічних областях, спричиняючи порушення кристалічної гратки та розриви ланцюгів. З іншого боку, процес *пероксидного* зшивання вимагає підвищеної температури, призводячи до

збільшення розривів макромолекул та передчасного утворення сітки, що утруднює організацію безперервного технологічного процесу в реакційному апараті під час змішування. Навпаки, *фотохімічне* (ФХ) зшивання може бути проведено в широкому інтервалі температур. При цьому можливо застосовувати температурний режим, який би забезпечував знаходження одного або обох компонентів суміші в твердому стані чи в розплаві, надаючи тим самим додаткові значні можливості регулювання будови та властивостей сумішей ПО. В зв'язку з цим дослідження процесу фотохімічного зшивання сумішей поліолефінів є актуальним завданням з теоретичної та практичної сторін. Виконана робота є складовою частиною досліджень по темі "Фотохімічна модифікація сумішей та композитів на основі поліолефінів" (N Держ. реєстрації 0194.005454), яка виконувалась в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України.

СТУПІНЬ ДОСЛІДЖЕНОСТІ ТЕМАТИКИ. Проблема ФХ зшивання сумішей ПО не знайшла висвітлення в роботах інших дослідників.

МЕТА РОБОТИ. Метою роботи було дослідити закономірності протікання процесу ФХ зшивання композиційних матеріалів на основі сумішей ПО та встановити вплив зшивання на властивості утворених модифікованих композицій. Основними завданнями були: - дослідження перетворень компонентів фотоініціюючої системи під час модифікації гетерогенних сумішей на основі поліолефінів; - визначення впливу температури, інтенсивності опромінення, концентрації фотоініціатора на процес зшивання сумішей поліолефінів в широкому інтервалі концентрацій компонентів; - вивчення впливу фотохімічного зшивання сумішей на теплофізичні та механічні властивості утворених композицій; - отримання якісних та кількісних даних, які дозволяють оптимізувати процес модифікації.

ТЕОРЕТИЧНА І ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РОБОТИ. Було досліджено процес ФХ зшивання різних марок поліетилену та поліпропілену а також їх сумішей. Було випробувано близько 20 сполук як фотоініціатори та декілька коагентів зшивання. Встановлені залежності механічних та теплофізичних властивостей матеріалів від умов їх фотохімічної модифікації, складу фотоініціюючої системи, присутності коагенту зшивання, які дозволяють оптимізувати процес фотохімічного зшивання плівкових матеріалів на основі сумішей поліолефінів. Продемонстровано можливість спрямованого регулювання фізико-механічних властивостей зшитих сумішей поліолефінів шляхом утворення зшивок в міжфазних областях впливу на будову сітки утворених хімічних зв'язків. Це дозволило визначити основи нового ФХ методу створення матеріалів з високими механічними та термоконтрактуючими показниками на основі сумішей поліолефінів, в тому числі вторинного походження.

НАУКОВА НОВИЗНА. Вперше проведені систематичні дослідження протікання процесу фотохімічного зшивання гомополімерів та сумішей поліолефінів в присутності галогенпохідних антрахінонів і ксантону, вивчення впливу на цей процес коагентів зшивання та отримано дані, що дозволяють оптимізувати цей процес. Розроблено наукові підходи до реалізації методу фотохімічної модифікації гетерогенних систем на основі сумішей поліолефінів. Визначені теплофізичні та механічні характеристики фотохімічно модифікованих композицій.

РІВЕНЬ РЕАЛІЗАЦІЇ, ВПРОВАДЖЕННЯ. Результати дослідження впливу ФХ модифікації на механофізичні властивості сумішей поліолефінів можуть бути застосовані для реалізації цього процесу у виробництві.

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Основні результати роботи доповіда-

лись на таких конференціях: Всесоюзній конференції "Синтез та дослідження ефективності хімікатів для полімерних матеріалів" (травень 1990, Тамбов), Міжнародній конференції по фотохімії СНД (жовтень 1992, Київ), Нараді з кинетики та механізму хімічних реакцій у твердому тілі (червень 1992, Мінськ), а також на наукових конференціях ІБОНХ НАН України (грудень 1992р., 1993р., Київ); Міжнародній конференції "Схід-Захід" (жовтень 1992р., Смоленіце, Словаччина), V Європолімерному симпозіумі (жовтень 1994р., Базель, Швейцарія).

ПУБЛІКАЦІЇ. Матеріали дисертаційної роботи опубліковані в 8 статтях та тезах доповідей.

СТРУКТУРА ТА ОБСЯГ ДИСЕРТАЦІЇ. Дисертація складається з вступу, трьох розділів (огляд літератури, експериментальна частина, результати власних досліджень та їх обговорення), висновків, списку використаної літератури, що містить 189 найменувань. Робота викладена на 175 сторінках машинописного тексту, містить 34 рисунка, 8 таблиць.

КОНКРЕТНИЙ ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК ДИСЕРТАНТА. В ході опрацювання теми дисертації особисто дисертантом були виконані дослідження фотохімічних аспектів перебігу ініціювання зшивання ПО та їх сумішей в присутності ряду ініціаторів та коагенту зшивання; встановлення фізико-механічних характеристик ФХ модифікованих сумішей ПО, в тому числі міцнісних та термоусадочних показників.

МЕТОДОЛОГІЯ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. Фотохімічні перетворення вивчали спектральними методами за зміною поглинання в УФ-, видимій, ІЧ-областях, та за спектрами випромінювання люмінесценції. Кількісне визначення параметрів зшивання проводили, використовуючи гель-золь аналіз. Структурні параметри вихідних та модифікованих матеріалів визначали, застосо-

вуючи методи ДСК та електронну мікроскопію. Фізико-механічні характеристики вивчали на установці Instron 4301, обладнаній комп'ютерною системою обробки результатів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність проблеми та сформульована мета роботи.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

В розділі систематизовані літературні дані, які характеризують властивості та основні методи модифікації сумішей поліолефінів. Обговорено взаємний вплив компонентів на основні теплофізичні та міцнісні властивості сумішей. Також розглянуто ФХ зшивання індивідуальних поліолефінів.

2. ВИКОРИСТАНІ МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В розділі приведено характеристики використаних хімічних реагентів та полімерних матеріалів, описані методи та умови проведення експерименту.

3. ФОТОХІМІЧНО ІНІЦІЙОВАНЕ ЗШИВАННЯ СУМІШЕЙ ПОЛІОЛЕФІНІВ

Вибір фотоініціюючої системи та визначення впливу умов проведення процесу на ефективність ФХ зшивання ПО. Перспективність застосування методу ФХ зшивання сумішей ПО зумовили проведення експериментальних досліджень у цьому напрямку. Оскільки серед гомополімерів ПО найбільш глибоко вивчено ФХ зшивання поліетилену високого тиску (ПЕВТ), поліетилену низького тиску (ПЕНТ) та поліпропілену (ПП), то проводили вивчення сумішей на основі саме цих полімерів. У зв'язку з необхідністю вибору ініціюючої системи, яка б дозволила проводити ефективне зшивання сумішей цих ПО, було проведено додаткове дослідження механізму дії і ефективності таких фотоініціаторів ФХ зшивання ПО як антрахінон (АХ), ксантон (КС)

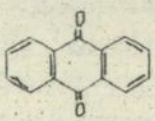
та тіоксантон (ТКС). Дані, що характеризують їх фотоініціюючу здатність, наведено в Табл. 1.

Табл. 1

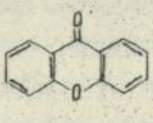
Максимальні виходи гель-фракції (g); квантовий вихід фотовідновлення (φ_i); виходи міжмолекулярних зшивок (γ_1) на одну молекулу ініціатора в процесі фотовідновлення при ФХ зшиванні ПЕВТ та ПП.

In	g, %		φ_1		γ_1	
	ПЕВТ	ПП	ПЕВТ	ПП	ПЕВТ	ПП
АХ	49	19	0,25±0,03	0,12±0,02	0,27±0,02	0,14±0,03
КС	56	25	0,18±0,04	0,15±0,03	0,62±0,07	0,35±0,05
ТКС	53	21	0,18±0,04	0,15±0,03	0,44±0,09	0,28±0,04
Температура опромінення 30°С, [In] = $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг						

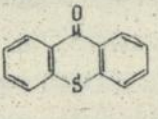
Як ініціатор для дослідження впливу умов опромінення УФ-світлом на зшивання сумішей ПЕ та ПП, був вибраний КС, завдяки його високій ефективності в процесах зшивання ПЕ і ПП та відносно високому поглинанні КС та його фотопродуктів в інтервалі 300-380 нм, в якому відбувається значна емісія ртутної лампи, яка використовувалась.



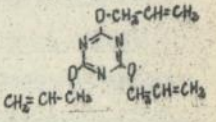
АХ



КС



ТКС



ТАЦ

Вплив коагенту на проведення процесу ФХ зшивання ПЕВТ в залежності від умов проведення процесу. Як коагент зшивання був вибраний триалілціанурат (ТАЦ), який підвищує ефективність фотохімічного зшивання ПЕВТ, як і в разі радіаційного та пероксидного зшивання ПЕВТ та ПП. Як можна зазначити з даних, наведених на Рис. 1 і 2, здатність ТАЦ покращувати ефективність фотохімічного зшивання особливо сильно проявляється при підвищеній температурі.

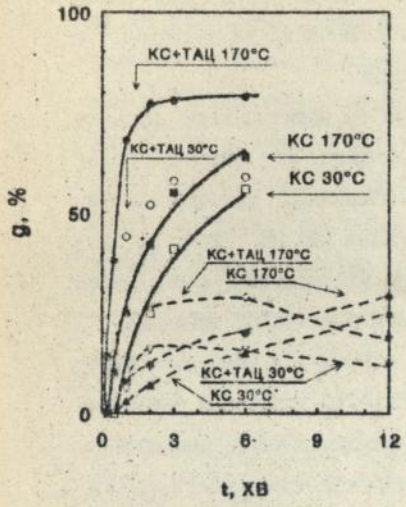


Рис. 1. Залежність вмісту гель-фракції в ФХ зшитих зразках ПЕВТ (———) та ПП (- - -) від часу УФ-опромінення.

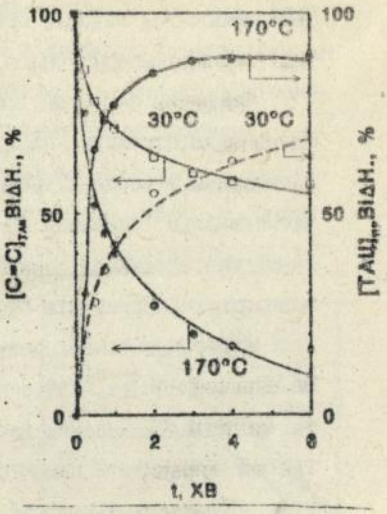


Рис. 2. Залежність відносної концентрації С=С груп ТАЦ і прищеплених триазинових груп в ФХ зшитих зразках ПЕВТ від часу УФ-опромінення.

Одночасно з цим спостерігаємо найвищі виходи прищеплення ТАЦ та конверсії алільних подвійних зв'язків. Присутність молекул ТАЦ не збільшує кількості радикальних центрів, впливаючи лише на структуру зшивок, але не на їх кількість.

Встановлено, що підвищення температури в процесі ФХ зшивання ПЕВТ та ПП збільшує його ефективність. Це обумовлено підвищенням рухливості макрорадикалів та зменшенням клітинкового ефекту з збільшенням температури; падінням екрануючого ефекту фотопродуктів ініціатора внаслідок їх швидкого розпаду при високій температурі; підвищенням сумісності ініціатору і коагенту. В той же час суттєве перевищення температури плавлення (T_m) в ПЕ і навіть невелике - в ПП призводить до збільшення виходу продуктів окислення і до падіння

виходів гель-фракції. Це свідчить, що на перший план виходить зростання виходів процесів окислення та та деструкції в ході високотемпературного опромінення.

Важливим фактором, що впливає на ефективність процесу зшивання, є структура полімерного ланцюга, яка визначає співвідношення утворених третинних та вторинних макрорадикалів. Ефективність зшивання ПП значно нижча ніж ПЕ, тому що третинні макрорадикали, які переважно утворюються, вірогідніше зазнають β-розриву ніж беруть участь в реакціях зшивання.

Експериментальні результати, отримані в ході дослідження зшивання ПП та ПЕВТ в присутності ТАЦ дозволили встановити, що крім блокування деструкції макрорадикалів прищеплення ТАЦ дає можливість ланцюгового утворення нових хімічних вузлів, збільшуючи щільність та змінюючи структуру сітки.

Таким чином, встановлено, що процес ФХ зшивання ПО, на прикладі ПЕВТ та ПП, найбільш доцільно проводити, використовуючи в якості ініціатора КС. Як коагент зшивання можна застосовувати ТАЦ, що дозволяє прискорити процес гелеутворення. Оптимальна концентрація ініціатора визначена в 0,3%, концентрація коагента зшивання - 1%. Температура не повинна перевищувати 120°С, щоб запобігти деструкції ланцюгів ПП.

Вивчення впливу умов проведення на ФХ зшивання сумішей поліетилену та поліпропілену. Як і при зшиванні індивідуальних ПО, процес ФХ зшивання сумішей ПО визначають такі фактори, як температура, щільність потоку квантів падаючого УФ - світла, товщина плівки, концентрація ініціатора та коагента.

Встановлено, що вихід гель-фракції залежить від співвідношення ПЕВТ/ПП в суміші і збільшується з ростом вмісту ПЕВТ. Вплив температури може бути проілюстрований виходами гель-фракції в різних сумішах при сталому часі УФ-опромінен-

ня на початкових ділянках відповідних кривих (Рис. 3). Ефективність зшивання збільшується при підвищенні температури до 100-120°С для всіх сумішей без винятку, подальше нагрівання для систем з великим вмістом ПП призводить до зменшення виходів гель-фракції. Коли процес зшивання проходить у відсутності коагента, експериментально визначені виходи g знаходяться досить близько до адитивної залежності (Рис. 3).

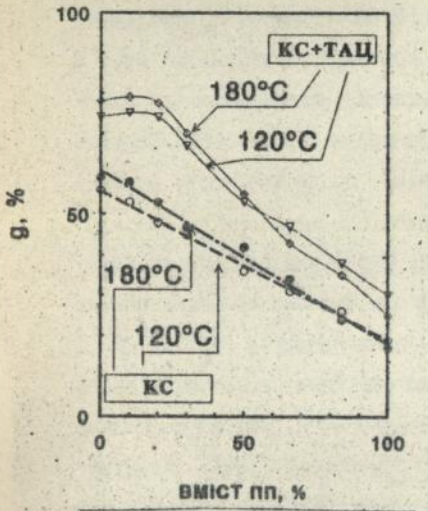


Рис. 3. Залежність виходів гель-фракції в ФХ зшитих при різних температурах сумішах ПЕВТ/ПП від складу сумішей.

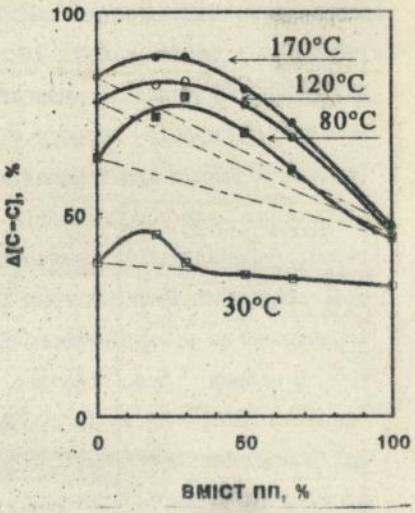


Рис. 4. Залежність конверсії алільних груп ТАЦ в ФХ зшитих сумішах ПЕВТ/ПП, від складу сумішей. (Час опромінення - 1 хв).

В присутності ТАЦ спостерігається невелике, але закономірне позитивне відхилення від адитивності (Рис. 3). Більш значні відхилення від адитивності знайдені для виходу конверсії алільних груп ТАЦ для сумішей з вмістом ПП 20 або 30%, якщо суміші опромінювали при температурі вище 80°С (Рис. 4). Встановлено, що в ПЕВТ ступінь конверсії алільних груп ТАЦ рів-

номірно підвищується зі збільшенням температури, в ПП це зростання незначне при температурі вище 80°С; максимальні виходи конверсії спостерігаємо при вмісті ПП 20 або 30%. Таким чином, найбільша ефективність зшивання для цих сумішей досягається в температурному інтервалі 80 - 120°С. Відхилення від адитивності у виходах гель-фракції та конверсії алільних груп ТАЦ, та дані по селективній екстракції сумішей, зшитих в присутності ТАЦ (Рис. 3, 4) можуть бути пояснені утворенням міжполімерних зшивок ПЕ/ПП, до якого призводить переважна сорбція молекул ТАЦ та реакції їх подвійних груп в міжфазних областях. І, нарешті, оскільки найважливіші закономірності перебігу процесу ФХ зшивання сумішей ПЕВТ/ПП збігаються з такими для гомополімерів, то це свідчить, що запропоновані для гомополімерів механізми зшивання та дії коагентів справедливі і для сумішей. Переважна сорбція та реакції подвійних алільних груп ТАЦ в міжфазних областях можуть спричиняти до міжполімерного зшивання ланцюгів ПЕВТ та ПП.

В цілому, було показано, що ефективність фотохімічного зшивання ПЕВТ, ПП та їх сумішей може бути суттєво поліпшено за допомогою поліфункціонального мономеру (ТАЦ). Ефективність фотохімічного зшивання сумішей ПЕВТ/ПП збільшується при збільшенні вмісту ПЕВТ. Для всіх вивчених композицій вихід гель-фракції та конверсія алільних груп ТАЦ підвищується при підвищенні температури процесу УФ-опромінення і швидкість цих реакцій прямо пропорційна інтенсивності УФ-світла. Найкращі умови фотомодифікації з точки зору утворення максимального виходу гель-фракції, реалізуються у сумішах, що містять 10-30% ПП, при температурі опромінення 80-120°С. В сумішах, зшитих в присутності ТАЦ було отримано свідчення утворення зшивок ПЕ-ПП у міжфазних зонах.

Дослідження впливу фотохімічного зшивання на морфологію, теплофізичні характеристики, деформаційно-міцнісні і термоусадочні властивості зшитих сумішей ПЕВТ та ПП. Сумішення різних полімерів та їх зшивання призводить до змін кристалічної структури, що впливає на механічні властивості матеріалу. Інформацію про ці зміни одержували за даними ДСК для гомополімерів та сумішей до і після зшивання. Для всіх сумішей спостерігаються два добре розділені піки, що свідчить про їх гетерогенну структуру. Проте, теплота плавлення (ΔH_m) та температура плавлення (T_m) кожного з компонентів зазнають впливу одне одного через взаємодію в міжфазних областях (Рис. 5, 6).

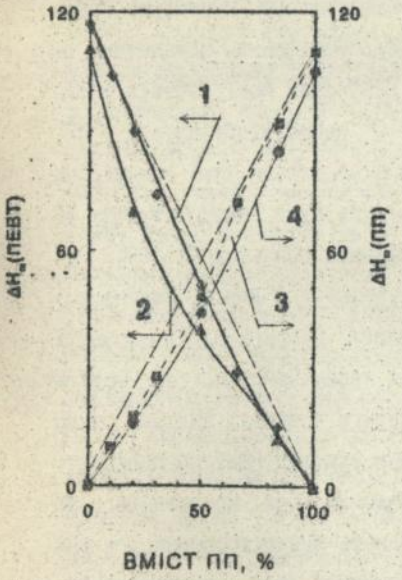


Рис. 5. Залежність теплоти топлення ПЕВТ- (1,2) та ПП-компонент(3,4) в сумішах ПЕВТ/ПП незшитих(1,3) та ФХ зшитих при 170°С (2,4) в прис. КС і ТАЦ від складу сумішей.

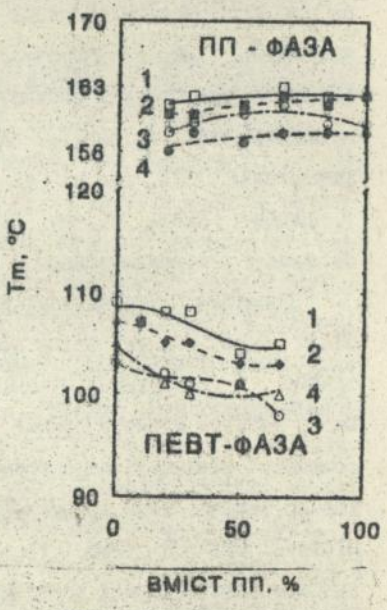


Рис. 6. Залежність температур топлення ПЕВТ- та ПП-компонент в сумішах ПЕВТ/ПП незшитих(1) та ФХ зшитих при 80(2); 120(3) та 170°С(4) в прис. КС і ТАЦ від складу сумішей.

Домішки КС і ТАЦ не справляють значного впливу на температури плавлення ПЕВТ- та ПП-компонент (Рис. 6). Величина T_m ПП не зазнає впливу через присутність ПЕВТ, тоді як T_m ПЕВТ зменшується при підвищенні вмісту ПП. Це може бути пов'язано із зменшенням досконалості кристалів ПЕВТ через негативний вплив твердої фази ПП під час росту. У зразках, що містять КС і ТАЦ, зшитих в розплаві, зменшення T_m також більш виражено, ніж у зразках зшитих в кристалічному стані. Спираючись на дані ДСК ми зробили деякі висновки. Всі суміші є гетерогенними. Процес кристалізації ПП фази не залежить від присутності другого компонента, тоді як кристалізація ПЕВТ в деякій мірі зазнає такого впливу. Фотохімічне зшивання при 80°С майже не впливає на кристалічну структуру обох полімерів. Якщо температуру УФ-опромінення підвищити до 120°С, то кристалічна структура ПЕВТ-фази погіршується після подальшої кристалізації. Такі ж явища відбуваються з ПП, зшитим при 170°С, але ці негативні ефекти не такі значні, як у випадку ПЕВТ. Ці дані ДСК можуть бути інтерпретовані як свідчення утворення зшивок в міжфазних областях ПЕ-ПЕВТ.

Дослідження механічних властивостей. Для ФХ зшитих сумішей були вивчені зміни залежності напруги від деформації зразка, а також таких механічних характеристик, як модуль Юнга, напруга шийкоутворення, напруга розриву, видовження до розриву. Механічні характеристики суміші ПЕВТ/ПП проілюстровано залежностями напруга-видовження для композицій, що містять 30% ПП (Рис. 7). Область шийкоутворення для цих зразків розміщена між описаними кривими для гомополімерів. Однак, процес шийкоутворення не захоплює цілком всю робочу довжину зразка в композиціях, що містять 20-84% ПП. Розрив, як правило, розміщений на фронті поширення шийки. На відміну

Рис. 7. Криві напруга - видовження для зразків суміші ПЕВТ/ПП, незшитих(1) і зшитих в різних умовах(2,3).

від зшивання гомополімерів, зшивання сумішей підвищує їх пластичність в області проміжних концентрацій ПП. Значна увага повинна бути зосереджена на значенні морфології та міжфазної взаємодії, що впливає на передачу прикладеної напруги. Серед вищезгаданих механічних характеристик найбільш значне погіршення було виявлене для граничних деформаційних властивостей сумішей ПЕВТ/ПП (Рис. 8): лише композиція з вмістом ПП 10% є досить пластичною, але інші композиції показують значно нижчий рівень ε_b. Суміші з високим вмістом ПЕВТ, зшиті в кристалічному стані, виразно демонструють вищі величини напруги шийкоутворення та деформації шийкоутворення порівняно з незшитими зразками. Ці зразки, зшиті в розплавленому, або частково розплавленому стані, мають напругу шийкоутворення нижчу, ніж незшиті зразки, і при збільшенні вмісту ПП ця різниця збільшується. Для чистого ПП та композицій багатих на ПП величина напруги шийкоутворення підвищується після їх ФХ фотохімічного зшивання, тоді як ε_y не змінюється або дещо зменшується. Модуль Юнга підвищується в усіх зразках (сумішах або гомополімерах), зшитих в кристалічному стані, і зменшується, якщо зшивання проводити при підвищеній температурі. Найбільш несподіваним було підвищен-

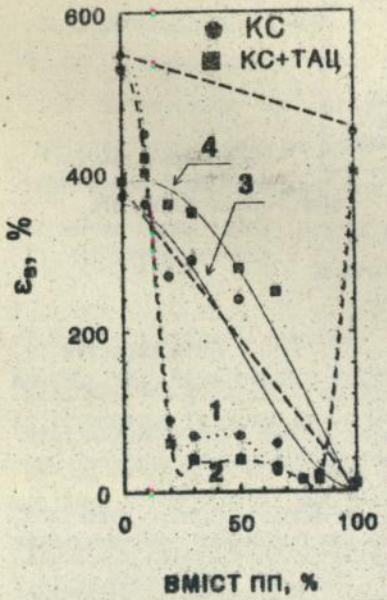


Рис. 8. Залежність деформації до розриву від складу сумішей ПЕВТ/ПП, що містять КС(1,3) або КС і ТАЦ(2,4).
(1,2) - незшиті суміші,
(3,4) - суміші, ФХ зшиті при 80 ^{0}С,
(------) - адитивні залежності.

ня пластичності більшості сумішей в результаті зшивання. Воно також супроводжується підвищенням величини напруги розриву. Напруга, при якій розпочинається поширення шийки, вища для зшитих зразків, ніж для відповідних незшитих зразків. В той же час для кожної композиції значення видовження до розриву зменшується з підвищенням температури опромінення. Приблизне значення відношення витяжки в незшитих зразках, витягнутих до розриву, можна визначити лише для ПЕВТ, ПЕВТ, що містить 10% ПП та чистого ПП і вони становлять відповідно 5,0, 3,7 і 4,2. Максимальне відношення витяжки може бути визначене після зшивання для сумішей з вмістом ПП до 66%, і вони коливаються в інтервалі 2,8-3,3 для всіх зразків. Це може бути обумовлено тим, що утворена сітка хімічних зв'язків попереджує локальні перенапруження, забезпечуючи більш

рівномірний розподіл прикладеної напруги і, таким чином, перешкоджає утворенню шийки. Це пояснює підвищення $б_y$, $ε_y$ та розмиття фронту шийки, а також покращення міжфазної взаємодії між компонентами. Для процесу пластичної деформації вплив сітки хімічних зв'язків аналогічний до впливу сітки переплутань у надвисокомолекулярному ПЕ, тобто деформація, при якій починається формування шийки, зростає, а $ε_b$ зменшується.

Зшивання ПЕВТ в присутності ТАЦ призводить до підвищення пластичності зразків одночасно із збільшенням виходів гель-фракції (Табл. 2).

Таблиця 2.

Вміст гель-фракції (g), напруга шийкоутворення ($б_y$), та деформація до розриву ($ε_b$) в сумішах ПЕВТ/ПП

Склад композиції		ПЕВТ		ПП/ПЕВТ 30/70		ПП/ПЕВТ 66/34		ПП	
Параметри	Т опромінення, °С	+КС	+КС +ТАЦ	+КС	+КС +ТАЦ	+КС	+КС +ТАЦ	+КС	+КС +ТАЦ
g, %	80	55/74		42/67		28/44		17/29	
	120	59/77		48/69		36/46		20/32	
	170	62/80		47/71		33/48		19/36	
$б_y$, МРа	80	11/12		21/21		32/33		40/40	
	120	7		18		28		40	
	170	7		5		27		34	
$ε_b$, %	80	370/390		290/350		60/250		10/10	
	120	400		320		160		10	
	170	340		200		40		10	

Таким чином, найбільш доцільно з точки зору впливу на фізико-механічні характеристики сумішей ПЕВТ/ПП проводити зшивання при температурах, що не перевищують T_m ПП фази (80-120°С). При цьому не відбувається зниження основних деформаційних характеристик, і значно збільшується деформація до розриву у сумішах, що містять до 66% ПП.

Вплив ФХ зшивання на термоусадочні характеристики сумішей ПЕВТ/ПП. Значне підвищення пластичності модифікова-

них сумішей дозволило дослідити процеси термоусадки цих матеріалів. Дані по термоусадці зразків орієнтованих ПЕВТ/ПП сумішей наведені в Табл. 3.

Результати по термоусадці орієнтованих зразків свідчать про те, що фаза ПП лише в незначній мірі утруднює реалізацію релаксаційних процесів в ПЕВТ. Значення температур, що відповідають процесу усадки та реалізації максимальних усадочних напруг, (Рис. 9, T_1 і T_2), підвищуються незначно, а зміна складу суміші не призводить до збільшення максимальних напруг усадки пропорційно збільшенню модуля Юнга.

Таблиця 3.

Термоусадочні характеристики ФХ зшитих орієнтованих ПЕВТ/ПП сумішей

ПЕВТ, %	g, %	T_1, °C	σ_{yc}^{max}, МПа	T_2, °C	σ_{yc}^{3} МПа	T_3, °C	β, Па/град
1.0	0	45	5.60	84	-	-	-
1.0	62.3	47	4.40	86	0.97	122	-
0.9	0	47	5.35	86	-	-	-
0.9	59.2	48	4.45	87	1.56	124	-
0.8	55.3	48	4.52	87	2.04	125	11.0
0.7	48.9	52	5.13	91	2.89	127	16.3
0.5	40.3	54	5.30	96	3.35	129	22.5

Разом з тим значення σ_{yc}^{3} значно зростає зі збільшенням вмісту ПП у суміші, а зразки при $T > T_3$ (яка значно вища T_m ПЕВТ) зберігають форму та демонструють значні напруги усадки. Таким чином, введення ПП в ПЕВТ з подальшим зшиванням призводить до формування "плато" на кривій термоусадки, що дозволяє розширити діапазон температур, при яких напруга усадки має постійне значення (30-70°С для сумішей, 10-30°С для гомополімерів).

Вплив ФХ модифікації на механічні властивості сумішей, що містять окислені ПЕВТ та ПП. Значний інтерес викликає можливість та наслідки ФХ модифікації сумішей, що містять вторинні полімерні компоненти. Результати досліджень таких

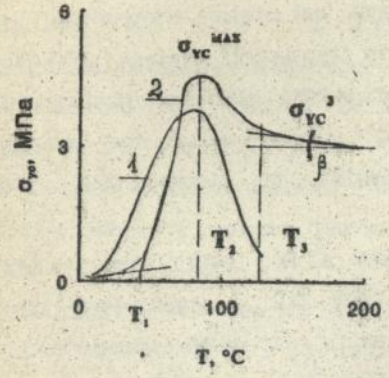


Рис. 9. Залежність напруги усадки від температури в орієнтованих плівках ФХ зшитого ПЕВТ(1) та суміші ПЕВТ/ПП 50/50(2).

сумішей (Табл. 4) вказують на можливість і доцільність такої модифікації.

Фізико-механічні характеристики сумішей ПО Табл. 4.

Склад сумішей	Незшиті суміші				ФХ зшиті суміші*			
	$б_у$, МПа	$б_р$, МПА	E, МПА	$ε_р$, %	$б_у$, МПа	$б_р$, МПА	E, МПА	$ε_р$, %
ПЕВТ/ПП 70/30	18,0	17,0	440	~50	21,0	20,0	480	435
окисл. ПЕВТ/ПП 70/30	10,0	9,5	400	~50	15,5	17,0	430	250
ПЕВТ/окисл. ПП 70/30	15,0	13,5	430	~50	20,0	19,5	470	305

* Суміші зшивали в присутності 0,3% КС і 1% ТАЦ при 80°С.

ФХ зшивання справляє значний вплив на фізико-механічні характеристики всіх випробуваних сумішей. Порівняно з незшитими сумішами дещо збільшуються величини напруги шийкоутворення, напруги розриву та підвищується модуль Юнга. Основним ефектом ФХ зшивання сумішей, що містять окислені ПЕВТ та ПП,

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

є підвищення деформації до розриву, але в меншій мірі порівняно з сумішами, що містять неокислені компоненти. Це свідчить про можливість створення матеріалів, що піддаються орієнтації, на основі сумішей, які містять вторинні ПО.

Фотохімічне зшивання та властивості сумішей ПЕНТ/ПП і ПЕНТ/ПЕВТ. Одним з найбільш широко вживаних поліолефінів, крім ПЕВТ та ПП, є поліетилен низького тиску, тому нами було також досліджено бінарні суміші, що містять ПЕНТ, тобто ПЕНТ/ПЕВТ і ПЕНТ/ПП.

На відміну від сумішей з ПП, вихід гель-фракції і ступінь конверсії алільних груп ТАЦ в фотохімічно зшитих сумішах ПЕВТ/ПЕНТ співпадає з адитивною залежністю.

ФХ зшивання сумішей ПЕНТ/ПЕВТ та ПЕНТ/ПП у твердому стані помірно впливає на структуру та морфологію отриманого модифікованого композиційного матеріалу. Вивчення морфології орієнтованих зшитих сумішей виявляє орієнтаційні ефекти як в головному компоненті, так і в доменах дисперсної фази, хоча ці ефекти неоднакові і залежать від складу суміші. Фотохімічне зшивання призводить до збільшення дефектності ламелярної структури полімерної матриці після орієнтації основного компоненту, але сприяє орієнтації часток дисперсної фази. В ФХ зшитих сумішах ПЕНТ/ПП, що містять 10-50% ПП, виходи гель-фракції та конверсія алільних груп перевищували адитивні величини. В сумішах ПЕНТ/ПП ці параметри майже дорівнювали адитивним. Фотохімічне зшивання в твердому стані призводить до підвищення напруги шийкоутворення, модуля Юнга та напруги розриву. ФХ модифікацію сумішей ПЕНТ/ПЕВТ та ПЕНТ/ПП потрібно проводити в температурному інтервалі 80-100°С з метою досягнення високої інтенсивності зшивання і попередження деструкції ПП фази.

ВИСНОВКИ.

1. Досліджено перетворення компонентів фотоініціюючої системи під час фотохімічної модифікації гомополімерів та сумішей ПЕВТ, ПЕНТ та ПП, вплив на ці процеси природи і концентрації ініціаторів, температури, інтенсивності УФ-світла.

2. Доведено, що найбільш перспективним ініціатором для ФХ зшивання сумішей ПО (ПЕ та ПП) є ксантон. Додаткове введення до сумішей коагента зшивання - поліфункціонального мономеру триалілціанурату дозволяє значно підвищити виходи гель-фракції.

3. Ефективність процесу ФХ модифікації підвищується зі збільшенням вмісту ПЕ в композиції. Висока ефективність ФХ зшивання для сумішей ПЕВТ та ПП може бути досягнута при вмісті 10-30% ПП у суміші.

4. Температура справляє значний вплив на протікання ФХ модифікації сумішей. Опромінення при температурах 80-120°С дозволяє досягти високої ефективності зшивання ПЕ фази та запобігати деструкції ПП-компоненти. Щодо сумішей ПЕНТ/ПЕВТ, то виходи гель-фракції при їх зшиванні близькі до адитивних у широкому інтервалі температур.

5. Дослідження (ДСК) теплофізичних властивостей ФХ модифікованих сумішей дозволило виявити, що агрегатний стан компонентів суміші під час УФ-опромінення справляє значний вплив на структурні параметри утворених матеріалів. Встановлено, що зшивання сумішей при $T < T_m^{ПП\text{-}фази}$ помітно впливає лише на теплофізичні параметри фази ПЕВТ, що пов'язано з відмінностями структури ПП- та ПЕВТ-фаз.

6. Показано, що величини деформації шийкоутворення, модуля Юнга, напруги до розриву підвищуються під час зшивання суміш-

шей в твердому стані. Найбільш важливим ефектом зшивання є значне підвищення пластичності сумішей ПЕВТ/ПП, що були зшиті при $T<T_m$ і містять від 20 до 66% ПП, що дає змогу створювати на основі цих сумішей орієнтовані матеріали. До їх перспективних характеристик належить значне розширення інтервалів температур з постійною напругою термоусадки (від 10-30°С для гомополімерів до 30-70°С для сумішей). При зшиванні сумішей, що містять 10-40% окисленого ПП, досягнуто покращення механічних характеристик модифікованих матеріалів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Замотаев П.В., Стрельцова З.О., Митюхин О.П. Особенности строения сеток химических узлов в ПЭ фотохимически сшитом в присутствии различных фотоинициаторов. //Высокомолек. соед. А. -1990. - т. 32, №12. - С. 2430-2436.

2. Замотаев П.В., Митюхин О.П., Лузгарев С.В. Особенности фотопревращения галогенпроизводных антрахинона в полиэтилене. // Химия высок. энергий. - 1991. - т. 25, N 2. - С. 160-165.

3. Замотаев П.В., Митюхин О.П. Влияние многофункциональных мономеров на процесс образования сетчатой структуры при фотохимическом сшивании полиэтилена. //Докл. АН Украины. -1992. - N 9. -С. 125-128.

4. Zamotaev P.V., Mityukhin O.P., Lusgarev S.V. 9,10-Anthraquinone derivatives as photoinitiators of PE crosslinking or degradation. //Polym. Degrad. and Stab. - 1992. - v. 35. - P. 195-210.

5. Zamotaev P.V., Privalko E.G., Mityukhin O.P., Bogdanovich V.M. Structural changes in the semi-crystalline, photo-crosslinked linear polyethylene. // Ukr. Polym. J. - 1992. - v. 1, N. 3-4. - P. 221-240.

6.. Замотаев П.В., Митюхин О.Р., Фотохимическое сшивание ПЭВД в присутствии многофункциональных мономеров.// Высокомолек. соед. А. -1993. -т. 35, N4. -С. 413-421.

7. Zamotaev P.V., Mityukhin O.P. Photochemical modification of polyolefine blends.// V Europolymer Symposium, 1994, October 11-14, Basel, Switzerland.- P. 35-36.

8. Митюхин О.П., Замотаев П.В. Фотоинициированное сшивание смесей полиэтилена и полипропилена.//Докл. АН Украины. -1994. -N 3. -С. 143-148.

Митюхин О.П. **Применение метода фотохимического сшивания для модификации смесей полиолефинов.**

Диссертация в виде рукописи на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06.- химия высокомолекулярных соединений, Киевский университет им. Тараса Шевченка, Киев, 1995.

Защищаются 8 научных работ, в которых изложены результаты исследований применения метода фотохимического сшивания с целью изменения физико-механических свойств композиционных материалов на основе смесей полиолефинов. Установлено, что метод ФХ сшивания имеет некоторые преимущества перед традиционными методами сшивания в применении к ПО и, особенно, к их смесям. Применение этого метода позволяет значительно повысить величину удлиннения до разрыва модифицированных образцов. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых термоусаживающихся материалов с широким спектром температур усадки.

Mityukhin O.P. **Application of photocrosslinking method for polyolefines blends modification.**

Dissertation work on looking for scientific degree of Doctor Philosophy of Chemistry in the speciality of Polymer Chemistry, Kyiv University, Kyiv, 1995.

8 scientific works are defended, in which results of polyolefines blends photocrosslinking investigation with purpose of phisico-mechanical properties of composition materials modification are presented. It have been established that photocrosslinking method has some advantages against traditional crosslinking methods in application for polyolefines and, especially, for their blends. Use of this method allows to reach significant rise of elongation at break of modified materials. Obtained results can be used for the creating of new thermoshrinking materials with wide range of shrinkage temperatures.

Ключові слова: поліолефіни, суміші, фотохімічне зшивання.

456525

Ав 31.809