

Вплив фотохімічної модифікації на старіння компатибілізованих сумішей поліолефінів

О. В Шибирин, О. П. Мітюхін, З. О. Стрельцова, П. В. Замотаєв

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

З метою покращення міжфазної адгезії у сумішах на основі ПЕВТ/ПП та ПЕНТ/ПП різного процентного складу було введено компатибілізатори - співполімери етилену з пропіленом. Для цього вимірювались і оцінювались значення модуля Юнга, напруги та деформації розриву, напруги та деформації шийкоутворення. Ефективність фотохімічної модифікації оцінювалася за вмістом гель-фракції та за формою кривих ДСК. Встановлено, що введення компатибілізаторів і наступна фотомодифікація під впливом УФ-опромінення в присутності ініціаторів ксантону або антрохінону та термостабілізатора приводять в основному до покращення механічних характеристик. Причина цього явища, можливо, полягає в пригнічуванні процесу сегрегації, а також реакцій окиснення та деструкції.

За узагальненими даними, у світовому масштабі на виробництво полімерних матеріалів витрачають близько 4 % загальної кількості видобутої нафти. Понад 90 % цього обсягу становлять поліолефіни, а саме: поліетилен, поліпропілен, полібутен. Одним з основних шляхів створення нових полімерних матеріалів для потреб сучасних технологій стало застосування сумішей полімерів [1-3]. Вирішальну роль у забезпеченні комплексу бажаних фізико-механічних характеристик відіграє оптимальна мікрогетерогенна структура утворених матеріалів, яка може бути досягнута шляхом введення так званих компатибілізаторів [2, 4, 5]. Локалізуючись у граничному шарі, вони сприяють кращому диспергуванню і поліпшують міжфазну адгезію.

Звичайним, найпоширенішим типом компатибілізатора для суміші полімерів А і В є кополімер АВ. Можливості сучасного молекулярного дизайну дозволяють використовувати різноманітні кополімери - статистичні, стереотактичні та блок-кополімери. Їх додають в суміш до змішування або утворюють у процесі реакційного змішування [4, 6]. Компатибілізатор стабілізує суміш шляхом розподілу блоків свого ланцюга в різних фазах, здійснюючи таким чином фізичне "прищеплення" фаз.

Для компатибілізації сумішей поліетилен (ПЕ)/поліпропілен (ПП) найчастіше застосовують кополімери етилену та пропілену з різним співвідношенням комономерів і різною послідовністю їх розташування в полімерному ланцюзі. Ці добавки дійсно спроможні значно покращити пластичність сумішей, але водночас вони негативно впливають на їх міцність і знижують модуль еластичності [7, 8]. Одночасно показано, що для підвищення міцності сумішей ПЕ/ПП можна застосувати їх зшивання шляхом утворення сітки хімічних зв'язків, деякі з яких, можливо, перебувають у міжфазній зоні між макромолекулами різних полімерів [9].

У нашому дослідженні було здійснено спробу по-

єднати методи зшивання та компатибілізації сумішей ПЕ/ПП з метою покращення їх механічних властивостей, особливо в умовах старіння при підвищеній температурі. Перспективність застосування методу фотохімічного зшивання сумішей поліолефінів (ПО) ґрунтується на деяких його перевагах порівняно з іншими, а саме: високій селективності, малій енергоємності, простоті апаратного оформлення, екологічній чистоті [5]. На відміну від пероксидних зшиваючих систем фотоініціатори та коагенти зшивання можуть бути легко введені до розплаву полімерів. Фотохімічний метод дозволяє селективно впливати на області з підвищеним вмістом фотоініціюючого агента, якими є граничні ділянки розділу фаз у полімерних багатокомпонентних системах. Вплив на останні дозволяє змінювати в бажаному напрямку властивості утворених гетерогенних полімерних композицій. Існування можливості вибору температурного режиму, що забезпечував би перебування одного або обох компонентів суміші у твердому стані чи в розтопі, надає додаткові можливості регулювання будови модифікованого матеріалу.

У даній роботі для приготування сумішей поліолефінів використовували ПЕВТ Бгаіепа 2-19, 810\тап, показник текучості розплаву (ИГР) = 2,0; ПЕНТ Бнеп УБ 33, ПТР = 0,25; ізотактичний ПП Ташеп МБ 100, 810уаП, ПТР = 3,7.

Як компатибілізатор використовували продукти ШБаІ ТР 60/Х, Бійка БРБМ, Ш і і ТР 3-60/Х, Ш и і ТР 3-30/Х, Біішіі ТР 20 БЬ/Х. До сумішей додавали термостабілізатор БАи-13 та пероксидний ініціатор прищеплення Біірегох у процесі змішування в кількості 0,5 %.

Змішування компонентів проводили в апараті типу Бенбері при 160-180 С. Як фотоініціатор використовували ксантон (КС) та 9,10-антрахінон (АХ) (Єреванський завод хімреактивів), які вводили в розплав у процесі змішування. Чистий КС вводили в кількості

0,5 %. Концентрати КС та АХ являють собою суміші компатибілізаторів та фотоініціатора - 6 % АХ і 0,5 % Лурегох та 4 % КС 15 мас. частин концентрату змішували з 85 мас. частинами суміші ПЕ/ПП.

Зшивання сумішей проводили на повітрі. Пресування плівок завтовшки 10^{-4} і 10^{-3} м здійснювали при 150 °С в прес-формах між обкладками з поліефірної плівки. Останні опромінювали світлом лампи ДРТ-1000 з відстані 18 см. Для механічних випробувань було виготовлено зразки у формі лопаток з розширеними на кінцях завтовшки $8 \cdot 10^{-4}$ м, які опромінювалися з обох боків протягом 5 хв. Ступінь окиснення зразків контролювали за зміною інтенсивності смуг поглинання при 1680 і 1720 cm^{-1} методом ІЧ-спектроскопії.

Вміст гель-фракції у зразках визначали шляхом екстракції їх у киплячому ксилолі протягом 8 год із зміною розчинника через 4 год. Величину нерозчиненої частки рохраховували аналогічно, як у роботі [10].

Зразки відпалювали на повітрі при температурі 70 °С продовж 290 діб (= 6960 год). Тести напруга-видовження здійснювали на установці Instron 4301 CCTS. Випробовування зразків при підвищеній температурі проводили на установці FR-10, обладнаній термокамерою. Швидкість витягування становила 510 і 5010 m^{-3} /хв.

Було досліджено набір композицій для чотирьох базових сумішей: ПЕНТ 30 % /ПП 70 %, ПЕНТ 70 % /ПП 30 %, ПЕВТ 30 % /ПП 70 %, ПЕВТ 70 % /ПП 30%. Для механічних випробувань з кожної суміші було зроблено дві серії зразків і одна з них зшивалась, відповідно інша залишалась незшитою (таким чином було одержано 50 різноманітних сумішей). Обидві серії зразків відпалювали протягом 290 діб (за винятком контрольних зразків, які не відпалювались). Після того як зразки було відпалено, визначались такі механічні характеристики, як деформація шийкоутворення, напруга шийкоутворення, деформація розриву, напруга розриву та модуль Юнга.

Температуру (tm) та теплоту топлення (АНщ) визначали на калориметрі Регкіп Elmer DSC-2. Зразки сумішей масою 5-6 мг нагрівали зі швидкістю 1,25 °С/хв.

Для всіх зразків було проведено порівняльний аналіз впливу різних компатибілізаторів на механічні властивості фотохімічно зшитих сумішей під час термічного старіння. На рис.1 подано зміни подовження до розриву як одного із характеристичних показників, після зшивання та старіння для сумішей ПЕВТ/ПП 70/30 % з різними типами компатибілізаторів. Зважаючи на діаграми, (рис.1), можна зробити висновок, що найкращий компатибілізуючий ефект має Dutral TR 60/X, до складу якого входить близько 60 % блочних сегментів ПП. Аналогічну картину спостерігали щодо сумішей іншого складу, які вивчалися. Тому в подальших поданих результатах більшу увагу приділяли саме композиціям із цим компатибілізатором.

Видовження до розриву, %

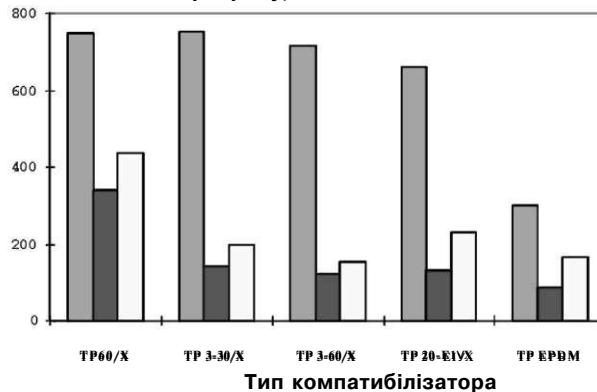


Рис.1. Залежність величин деформації до розриву сумішей ПЕВТ/ПП 70/30 % з ініціатором КС від типу компатибілізатора для незшитих (1 колонка), незшитих і відпалених (2 колонка), зшитих і відпалених (3 колонка) зразків

У таблиці подано результати визначення величини гель-фракції для ряду композицій з компатибілізатором Бійші TR 60/X. Встановлено, що найбільші виходи гель-фракції було досягнуто у сумішах, збагачених ПЕ, оскільки фаза ПП значно меншою мірою піддана зшиванню. З фотоініціаторів найефективнішим виявився КС. У разі використання прищепленого антрахінону як ініціатора зшивання вміст гелю був найнижчий. Це можна пояснити впливом кліткового ефекту, що знижує мобільність радикалів і відповідно вихід вузлів зшивання [5].

Вихід гель-фракції g (%) зразків сумішей ПЕВТ/ПП і ПЕНТ / ПП з компатибілізатором Вгітай TR 60/X та різними ініціаторами, опроміненими 3 хв лампою ДРТ-1000 при температурі 25⁰ С

Ініціатор	ПЕВТ	ПЕНТ	ПП	ПЕВТ/ПП		ПЕНТ/ПП	
				30/70	70/30	30/70	70/30
КС	54,6	46,4	18,2	32,4	42,3	29,6	38,8
АХ	47,8	41,3	14,1	28,1	36,5	24,8	32,5
АХ*	39,5	37,7	9,8	20,7	30,8	16,9	25,9

АХ* - антрахінон прищеплений

Спираючись на результати попередніх досліджень [8], можна стверджувати, що вплив компатибілізаторів на властивості сумішей ПЕВТ/ПП виразно виявляється для композицій у співвідношенні 30/70 %. Це обумовлено особливостями мікрогетерогенної структури сумішей ПЕ/ПП. Саме в цій ділянці здійснюється "обертання фаз", тобто перехід від дисперсії ПП в безперервній фазі ПЕ до дисперсії ПЕ у фазі ПП. Залежно від в'язкості компонентів та особливості приготування сумішей у деякому концентраційному інтервалі, куди входить ПЕВТ/ПП 30/70 %, фази обох полімерів не є безперервними. Це зумовлює відносне погіршення механічних властивостей (рис. 2).

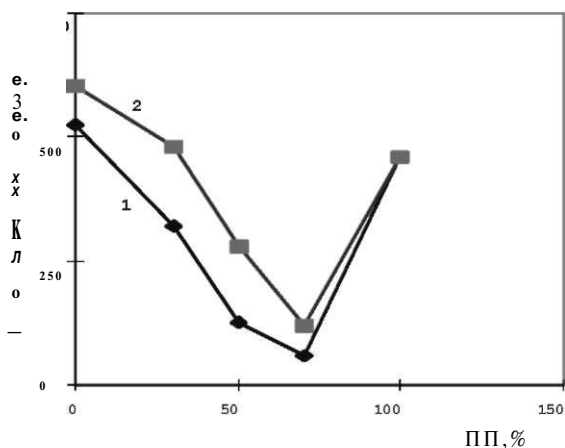


Рис.2. Залежність величини деформації до розриву зразків сумішей ПЕВТ/ПП (1) та ПЕНТ/ПП (2) з компатибілізатором Бипаї ТР 60/Х, ініціатором КС, термостабілізатором БЛИ, опромінених по 5 хв з обох боків і відпалених протягом 61 доби, від вмісту ПП в композиціях.

На рис. 3 (а, б) та 4 (а, б) подано результати механічних випробувань для сумішей ПЕВТ/ПП 30/70 % і ПЕНТ/ПП 30/70 % з компатибілізатором Шггаї ТР 60/Х, ініціатором КС та термостабілізатором ЕЛИ. Ураховуючи графіки, можна стверджувати, що для незшитих композицій відбувається деяке зменшення величин напруги та деформації. Для зшитих зразків значення механічних характеристик в основному покращуються з часом старіння, в інших випадках вони залишаються сталими.

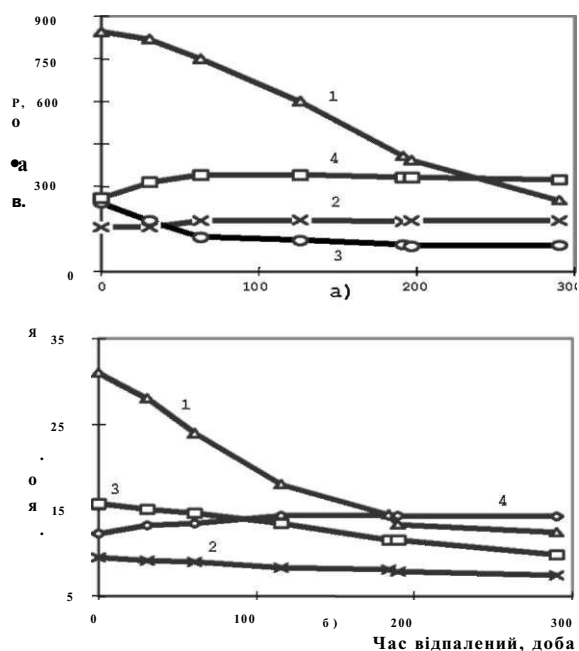


Рис.3. Залежність величини деформації (а) та напруги (б) до розриву зразків сумішей ПЕВТ/ПП (1, 2) та ПЕНТ/ПП (3, 4) 30/70% з компатибілізатором Бипаї ТР 60/Х, ініціатором КС, термостабілізатором ЕЛИ незшитих (1, 3) та зшитих (2, 4) від часу відпалення

Таку поведінку модифікованих композицій можна пояснити стабілізацією структури сумішей під дією фотохімічного зшивання та усуненням негативних процесів, які призводять до руйнування матеріалу. До цих негативних процесів перш за все належать сегрегація мікрофаз одного з компонентів суміші.

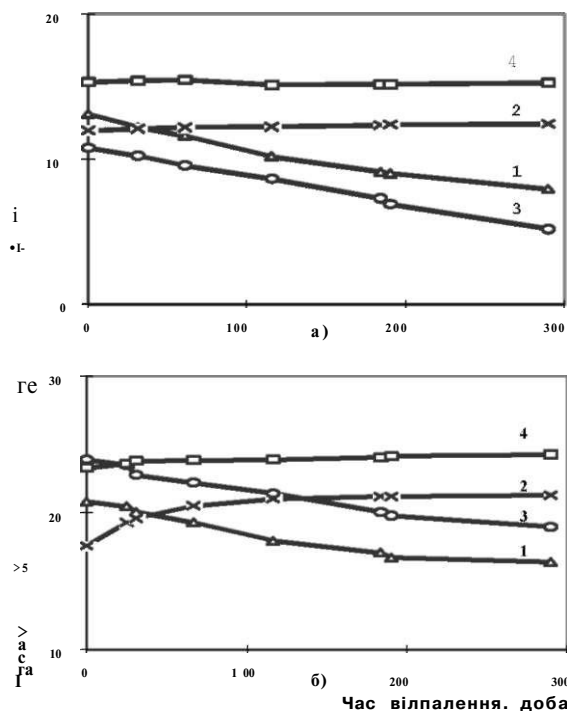


Рис.4. Залежність величини деформації (а) та напруги (б) шийкоутворення зразків сумішей ПЕВТ/ПП (1, 2) та ПЕНТ/ПП (3, 4) 30%/70% з компатибілізатором Бипаї ТР 60/Х, ініціатором КС, термостабілізатором ЕЛИ незшитих (1, 3) та зшитих (2, 4) від часу відпалення

Сегрегація є результатом розморожування великих рухливих ланок полімерних ланцюгів та укрупнення фаз полімерів під впливом підвищеної температури протягом тривалого часу. Непрямим доказом того, що цей процес відбувається в сумішах, є підвищення напруги шийкоутворення під час відпалення, що, як відомо, перебуває у безпосередній залежності від перфектності та розміру надмолекулярних утворень [2].

Якщо до складу суміші входило 70 % ПП, то модуль Юнга не змінюється з часом відпалення, оскільки його значення залежить саме від вмісту фази ПП, яка погано зшивається. Незначне збільшення напруги шийкоутворення в цьому випадку відбувається внаслідок підвищення кристалічності високомодульної фази ПП.

Зшиті суміші демонструють вищі значення деформації та напруги шийкоутворення, ніж відповідні їм немодифіковані. Утворена сітка попереджає локальні перенапруження, забезпечуючи більш рівномірний розподіл прикладеної напруги, і таким чином перешкоджає утворенню шийки. Але густина сітки у сумішах з вмістом фази ПП 70 % не є єдиним фактором

підвищення пластичності, зокрема, через порівняно невелику щільність фотохімічного зшивання ПП. У той же час при такому співвідношенні ПЕ не може утворювати безперервної фази. Значним впливом на пластичність можна лише пояснити покращання міжфазної взаємодії між компонентами, яке виявляється в більш повній передачі напруги в системі.

Свідчення міжполімерного зшивання можна отримати з даних ДСК. Після відпалювання відбуваються зміни форми піків, що належать до окремих компонентів суміші. Температура топлення кристалітів ПЕ зміщується у бік вищих значень. Після фотомодифікації структури суміші стабілізуються внаслідок утворення міжланцюгових зв'язків. При цьому віддалення не спричинює значної сегрегації суміші, як це спостерігається для незшитих зразків.

Фотоініційоване зшивання може також сприяти процесам окиснення та деструкції, які, в свою чергу, призводять до погіршення механічних властивостей. Методом ІЧ-спектроскопії контролювали процес окиснення зразків. Встановлено, що у вибраному режимі старіння не призводить до суттєвого накопичення карбонільних груп. Присутність термостабілізатора і антиоксиданту успішно запобігає небажаним реакціям окиснення та деструкції. Тому зміни механічних характеристик є перш за все результатом змін у фазовій структурі композицій.

Коли основною фазою композиції є ПЕ, то зшивання сприяє кращій передачі навантаження на мікрофази ПП, модуль яких збільшився і здатні краще деформуватися. У такому випадку закономірно підвищується і напруга шийкоутворення.

Було досліджено вплив природи фотоініціатора і способу його введення в суміш на механічні характеристики. На рис. 5 подано графіки залежності деформації до розриву для композиції складу ПЕВТ/ПП 30/70 % з компатибілізатором Бійгаї TR 60/X та ініціаторами КС, введеними із концентрату КС, та АХ, прищепленим за допомогою перекисного ініціатора:

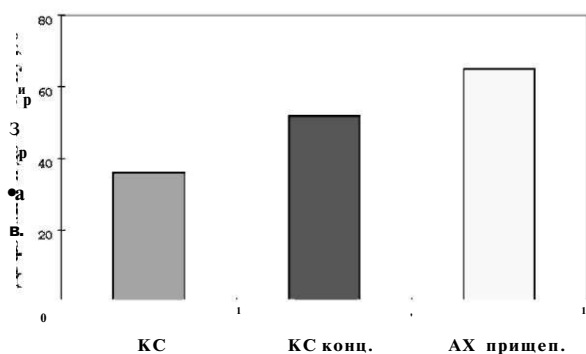


Рис.5. Залежність величин деформації до розриву модифікованих і відпалених протягом 61 доби сумішей ПЕВТ/ПП 30%/70% з компатибілізатором ЕНйгаї TR 60/X і термостабілізатором ЕЛІ від природи і способу введення ініціатора

Як видно з діаграм, найкращі результати з точки зору пластичності досягаються при використанні прищепленого АХ. Це пояснюється локалізацією прищепленого АХ у міжфазних ділянках і селективним характером утвореної сітки. Завдяки цьому зшивки підвищують міжфазну взаємодію, але не утворюють суцільної сітки, яка негативно впливає на пластичність композитів. Одержані закономірності можуть бути застосовані для створення нових полімерних матеріалів як продуктів крупнотонажного нафтохімічного синтезу, а також для регулювання їх механічних властивостей і здатності розкладатися у природному середовищі.

Література

1. Тагер А. А., Блинов В. С., *Успехи химии*, 1987, **56**, (6), 1004-1023.
2. *Физико-химия многокомпонентных полимерных систем*. Т.2. Полимерные смеси и сплавы / Под ред. Ю. С. Липатова, Киев, Наук. думка, 1986.
3. Бернштейн В. А., Егоров В. М., *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физхимии полимеров*, Ленинград, Химия, 1990.
4. Bao Jun Qu, Ranby B., *J. Appl. Polym. Sci*, 1993, **49**, 1799-1801.
5. Замотаев П. В., Качан А. А., *Фотохимическое модифицирование полиолефинов*, Киев, Наук. думка, 1990.
6. Замотаев П. В., Митюхин О. П., *Высокомолекуляр. соединения*. А., 1993, **32**, 4, 87-92.
7. Gupto D., Valenza A., La Mantia F.P., *J. Appl. Polym. Sci*, 1990, **39**, 865-873.
8. Zamotaev P., Chodak I., Mityukhin O., Chorvath I., *Ibid*, 1995, **56**, 935-946.
9. Chiu W.-Y., Fang Sh.-J., *Ibid*, 1985, **30**, 1473-1489.
10. Замотаев П. В. Митюхин О. П., *Укр. хим. журн*, 1992, **58**, (5), 452-456.

Надійшла до редакції 27 січня 2000р.

Влияние фотохимической модификации на старение компатибилизированных смесей полиолефинов

Е. В Шибирин, О. П. Митюхин, З. О. Стрельцова, П. В. Замотаев

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

С целью улучшения межфазной адгезии в смесях на основе ПЭВД/ПП та ПЭНД/ПП разного процентного состава были введены компатибилизаторы - сополимеры этилена с пропиленом. Для этого измерялись и оценивались значения модуля Юнга, напряжения и деформации разрыва, напряжения и деформации шейкиобразования. Эффективность фотохимической модификации оценивалась по содержанию гель-фракции и по форме кривых ДСК. Установлено, что введение компатибилизаторов и последующая фотомодификация под влиянием УФ-облучения в присутствии инициаторов ксантона или антрахинона и термостабилизатора приводят в основном к улучшению механических характеристик. Причина этого явления, возможно, состоит в подавлении процесса сегрегации, а также реакций окисления и деструкции..

Photochemical modification influence on ageing of compatibilized polyolefins blends

O. V. Shibirin, O. P. Mityukhin, Z. O. Streltsova, P. V. Zamotaev

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

For interfacial adhesion improvement in LDPE/PP and HDPE/PP blends with different composition the compatibilizers (which are the block copolymers of ethylene and propylene) were added. The elastic modulus, strength and elongation at break, strength and elongation at yield determined and estimated. The photochemical modification effectivity has been evaluated by gel content and by the shape of DSC curves. It has been found out that the compatibilizers addition followed by photomodification by UV-irradiation with xantone or anthraquinone initiators and termostabilizator has been resulted in essential improvement of mechanical properties. The reason for this is, possibly, the fact of segregation process depression and oxidation and degradation processes as well.