

Чистота исходных и конечных продуктов реакции проверялась методом ГЖХ на хроматографе «Цвет 102» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 3 м × 4 мм, носитель—диатомитовый кирпич, пропитанный 5% ПЭГ-адипинатом и 5% ПЭГ-себацинатом.

Общая методика получения винилхлорида (бромиды). К смеси 0,2 моля 10% водного раствора щелочи, 0,005 моля катализатора и 0,1% гидрохинона, находящейся в колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником, соединенным с охлаждаемым до -40° змеевиковым приемником, при $65-70^{\circ}$ в течение опыта добавляют 0,1 моля соответствующего галоидпроизводного этана. В змеевиковом приемнике собирается соответствующее галоидпроизводное этилена—винилхлорид с т. кип. $-13,1^{\circ}/680$ мм [2] (винилбромид с т. кип. $15,2^{\circ}/680$ мм) [3].

Общая методика получения винилиденхлорида и три(тетра)хлорэтилена. Смесь из 10% водного раствора щелочи (0,2 моля), 0,005 моля катализатора, 0,1 моля три(тетра-, пента-)хлорэтана перемешивают при $35-55^{\circ}$ в течение 0,5—2,5 ч. Органический слой отделяют, промывают водой и сушат над хлористым кальцием. Перегонкой получают соответственно винилиденхлорид с т. кип. $30-31^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4249 [4], трихлорэтилен с т. кип. $83-84^{\circ}/630$ мм, n_D^{20} 1,4780 [5], тетрахлорэтилен с т. кип. $118-120^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,5050 [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сировски: Ф. С., Величко С. М., Трегер Ю. А., Чимишкян А. Л.—III конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов», Баку, АЗИНЕФТЕХИМ, 1981, с. 68.
2. Свойства органических соединений. Справочник /Под ред. А. А. Потехина—Л., Химия, 1984, с. 446.
3. Там же, с. 444.
4. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник/Под ред. Л. А. Ошина—М., Химия, 1978, с. 110.
5. Там же, с. 147.
6. Там же, с. 187.

Армянский химический журнал т. 40, № 12, стр. 757—760 (1987 г.)

УДК 621.315.6169

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ФОТОХИМИЧЕСКИ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

В. А. МРДОЯН, К. О. АЛТУНЯН и Ю. К. КАБАЛЯН
ЕО ВНИИКП

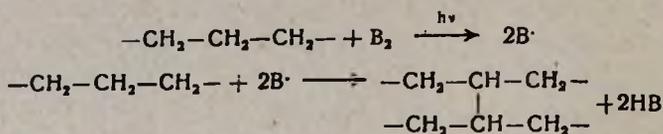
Поступило 5 VI 1986

Как у нас, так и за рубежом широкое применение получили радиационно-сшитые изделия из полиэтилена, которые характеризуются

высокими эксплуатационными характеристиками. Так, согласно [1], радиационно-сшитые композиции ПЭ могут длительно эксплуатироваться при 150° с кратковременным повышением температуры до 350°.

В настоящее время принято [2, 3], что радиационный способ модификации является перспективным направлением, несмотря на то, что для реализации этого способа требуются дорогостоящее оборудование и средства биологической защиты.

В отличие от радиационного способа фотохимический способ модификации полиэтилена является сравнительно новым и малоизученным [4]. Сущность фотохимического способа заключается в облучении УФ светом полимера, содержащего фотосенсибилизатор. При этом в ряде случаев, применяя мощные ультрафиолетовые лампы, можно получить такой же эффект сшивания полиэтилена, как при радиационном способе. Под действием УФ света фотосенсибилизатор распадается на радикалы, способные отрывать атом водорода от полиэтилена. Основные этапы этого процесса и образование поперечных связей можно представить схемой [4]:



где B_2 —молекула фотосенсибилизатора.

Ранее была изучена [5] эффективность фотосенсибилизированной сшивки ПЭ путем сопоставления квантовых выходов, определенных различными методами. Известны [6] также работы по фотохимическому сшиванию полиэтиленовых пленок в присутствии сенсибилизаторов, в частности бензофенона, вводимого в полиэтиленовую пленку методом сорбции из спиртовых растворов. Однако количество вводимого бензофенона ограничено, т. к. сорбционные и диффузионные процессы в кристаллических полимерах протекают в основном в аморфных участках.

Целью данной работы является исследование влияния различных сенсибилизаторов, вводимых непосредственно в полимер, на некоторые свойства ПЭ при УФ облучении.

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 108—02—020 с $\rho = 923 \text{ кг/м}^3$, фотосенсибилизаторы бензофенон (БФ), 4-хлор-БФ, 4-метил-БФ и 4-фенил-БФ.

Введение сенсибилизаторов в ПЭ производилось на лабораторных вальцах при $110 \pm 5^\circ$. Приготовление пленок толщиной $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ осуществляли под прессом при 120° с удельным давлением 8 МПа.

Процесс облучения проводили при комнатной температуре в воздушной среде. Источником УФ света служили ртутно-кварцевые лампы ПРК-2, излучающие 80% монохроматического света с длиной волны $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Расстояние ламп от освещаемой поверхности составляло $4 \cdot 10^{-1} \text{ м}$. Дозу облучения регулировали продолжительностью облучения. Изучено влияние дозы УФ облучения на физико-механические и

диэлектрические характеристики, а также на степень сшивания пленок. Физико-механические показатели определялись на разрывной машине РМИ-250 при скорости растяжения 50 мм/мин. Содержание гель-фракции измеряли путем исчерпывающей экстракции в кипящем *n*-ксилоле в присутствии 0,1% диафена Н-Н [4]. Тангенс угла диэлектрических потерь измеряли на приборе Е8-4 при частоте 1000 Гц.

Известно [7], что при фотохимической сшивке ПЭ в присутствии сенсibilизаторов первичным актом является фотовосстановление с образованием кетильных радикалов и макрорадикалов. Рекомбинация макрорадикалов приводит к формированию сшитой структуры. В процесс сшивки определенный вклад вносят также вторичные фотохимические реакции с участием кислорода.

На рис. 1 приведены данные зависимости содержания гель-фракции полиэтиленовых пленок от дозы УФ облучения.

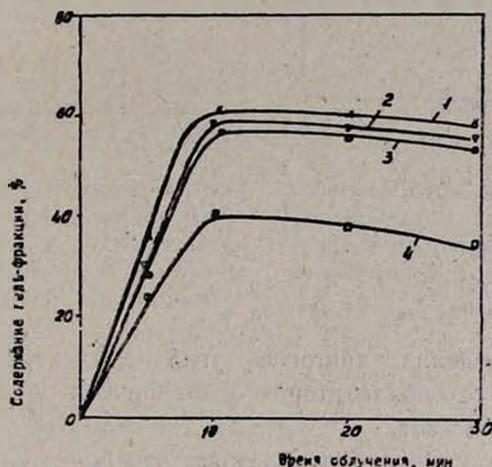


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции от времени облучения полиэтиленовых пленок с различным содержанием производных бензофенона: 1 — БФ, 2 — 4-хлор-БФ, 3 — 4-метил-БФ, 4 — 4-фенил-БФ.

Как видно из экспериментальных данных, увеличение дозы УФ облучения приводит к резкому возрастанию содержания гель-фракции в первые 10 мин. Значения гель-фракции на начальных стадиях облучения, когда основную роль играет процесс фотовосстановления, для сенсibilизаторов БФ, 4-хлор-БФ более высокие, порядка 60%, чем для остальных производных (в частности, 4-фенил-БФ), что достаточно хорошо согласуется с данными ранее проведенных исследований [7]. Исследования показали, что увеличение количества сенсibilизатора в пределах 1—3 не оказывает существенного влияния на степень сшивания. Из полученных данных следует, что наиболее эффективным сенсibilизатором для ПЭ является бензофенон.

На рис. 2 приведена зависимость относительного удлинения при разрыве для ПЭ пленок, облученных различными дозами. Как видно из рисунка, относительное удлинение ПЭ пленок значительно уменьшается (кр. 1—4) при облучении в течение первых 10 мин, после чего остается

почти без изменения. Такой результат свидетельствует о корреляции между степенью сшивания и относительным удлинением со временем УФ облучения. Одновременно получено, что прочностные свойства полиэтиленовых пленок меняются незначительно.

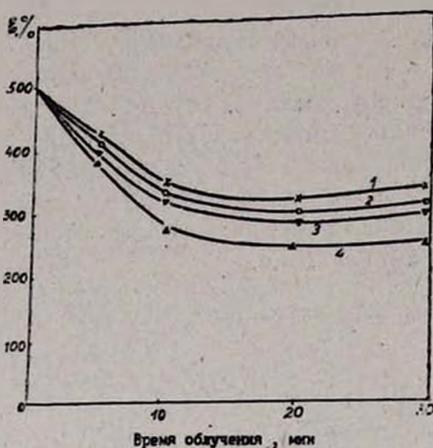


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения (1, 2, 3, 4) от времени облучения полиэтиленовых пленок с различным содержанием бензофенона (обознач. рис. 1).

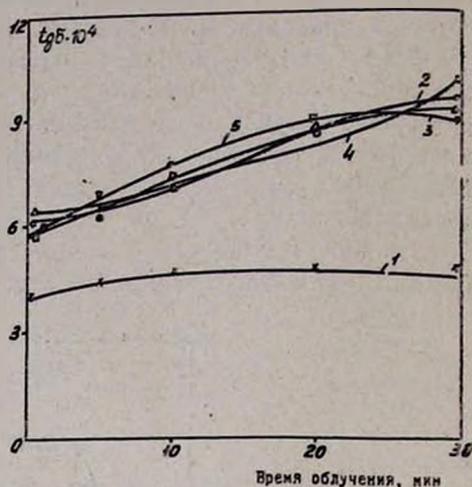


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от времени облучения полиэтиленовых пленок с различным содержанием производных бензофенона (обознач. рис. 1).

Характер изменения тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 3) для всех сенсibilизаторов одинаков и в процессе облучения незначительно возрастает.

Проведенные исследования показали, что полиэтилен, облученный под действием УФ лучей в присутствии сенсibilизаторов бензофенона, может быть рекомендован для применения в кабельных изделиях с тонкостенной изоляцией, в частности, для монтажных и малогабаритных проводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Финкель Э., Брагинский Р. П. — Нагревостойкие провода и кабели с радиационно-модифицированной изоляцией. М., Энергия, 1975, с. 192.
2. Пьянков Г. Н., Мелешевич А. П., Ярило Е. Г. — Радиационная модификация полимерных материалов. Киев, Техника, 1969.
3. Сайтоу О. В. — Радиационная химия макромолекул. М., Атомиздат, 1978.
4. Сирота А. Г. — Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., Химия, 1969.
5. Замогаев П. В., Лицов Н. И., Кочан А. А., Пономарева Е. А. — Пласт. массы, 1984, № 9, стр. 8.
6. Шевеляков А. С., Самохвалова Л. М. — Пласт. массы, 1977, № 9, стр. 49.
7. Кочан А. А., Шрубович В. А. — Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев, Наукова думка, 1983, 153 с.