

изменения. Вместе с тем наличие гидроксильных групп в олигомере приводит к более интенсивному уменьшению D_v по мере приближения к критическим точкам.

В заключение отметим, что сопоставление полученных результатов с данными по диффузии низкомолекулярных веществ в полибутадиенах [11], в частности нормальных углеводородов, показывает, что для них также характерна слабая зависимость D_v от состава. Кроме того, значения D_v для ГМДИ при $\varphi_1 \rightarrow 0$ удовлетворительно ложатся на зависимость коэффициента диффузии от молярного объема парафинов при $T = \text{const}$, а в случае ТДИ — на аналогичную зависимость для пластификаторов ряда фталатов. Это, по-видимому, обусловлено тем, что они имеют близкие размеры характеристических функциональных групп и строение молекул с веществами указанных гомологических рядов.

Список литературы

1. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Справочник. Киев, 1989. С. 186.
2. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучукоолигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М., 1986. С. 216.
3. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. С. 224.
4. Гафурова Н. П., Лодыгина В. И., Григорьева В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурик С. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
5. Энгелис С. Г., Кузнецов А. И., Евреинов В. В. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. 304 с.
6. ГОСТ 14870-77. Реактивы. Методы определения содержания воды.
7. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 173.
8. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 201.
9. Ненахов С. А., Чалых А. Е. // Сб. докл. III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Т. 1. Рига, 1977. С. 15.
10. Боровский И. Б., Гурев К. Й., Мариукова Н. Д., Угасте Ю. С. Процессы взаимной диффузии в металлах и сплавах. М., 1973. С. 359.
11. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.

Институт химической физики
в Черноголовке Российской Академии наук

Поступила в редакцию
12.08.91

УДК 541(15+64):542.943

© 1992 г. Б. А. Горелик, Л. А. Соколова, Е. М. Фискина,
Э. И. Семененко, В. Н. Кулезнев

РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

В работе изучено изменение физико-механических свойств смесей полиэтилена и полипропилена под действием γ -излучения. Показано, что смесь с содержанием полипропилена 20–50% при дозе 70 кГр оказывается более стабильной по сравнению с чистым ПП. Возможными причинами этого являются изменение размеров сферолитов в ПП в смеси по сравнению с гомополимером, взаимодействия макромолекул ПЭ и ПП в переходном слое, а также возможность сшивки сегментов макромолекул этих полимеров на границе раздела фаз.

Полиэтилен и полипропилен широко используют при изготовлении изделий медицинского назначения, таких, как системы службы крови, одноразовые шприцы и т. д. Радиационная стерилизация, применяемая в производстве одноразовых изделий, приводит в ряде случаев к прежде-

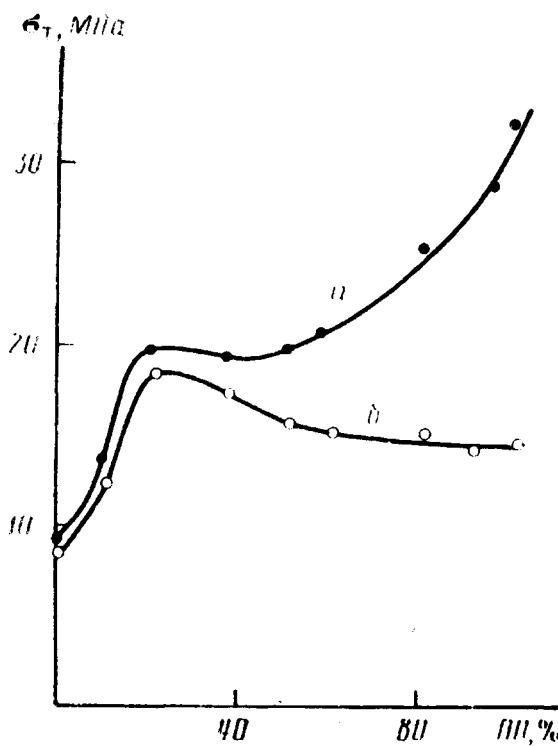


Рис. 1. Зависимость предела текучести при растяжении σ_γ от содержания ПП в смеси для доз 0, 20, 40 (a) и 70 кГр (б)

временному выходу из строя деталей из полиолефинов вследствие радиационной деструкции или пострадиационного термоокисления. Хотя радиационная деструкция ПЭ и ПП изучена достаточно широко [1, 2], исследование воздействия ионизирующего излучения на смеси указанных полиолефинов в присутствии кислорода воздуха внимание практически не уделяется.

В настоящей работе приведены результаты исследования радиационно-окислительной деструкции смесей ПЭНП и ПП в интервалах доз (до 0,1 МГр) и мощности дозы (2,8 Гр/с), используемых при радиационной стерилизации медицинской полимерной продукции.

В качестве образцов для исследования были взяты ПЭНП марки 15803-020 и ПП марки 21060-16. ПЭНП указанной выше марки не содержит стабилизаторов, ПП содержит термостабилизатор Фенозан-23 (эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита) в концентрации около 0,1 %. Смешение полимеров с одновременной грануляцией проводили на двухшнековом экструдере «Berstorff ZE-28» (ФРГ). Из смесей были получены пленочные образцы с использованием пресса-комбайна «Scamia» (Франция). Облучение проводили на установке РХМ- γ -20 с мощностью дозы излучения 2,8 Гр/с на воздухе. Изучение физико-механических свойств проводили на разрывной машине UTS (ФРГ), инфракрасные спектры измеряли на ИК-фурье-спектрометре IFS-48 фирмы «Bruker» (ФРГ) с использованием приставки диффузного рассеяния. Отмывание растворимой фракции облученных смесей проводили в о-ксилоле в течение 48 ч в аппарате Сокслета [3]. Концентрацию стабилизатора в полимере определяли после его экстракции бензолом при 60° в течение 48 ч. Для анализа

Изменение концентрации стабилизатора Фенозан-23 при облучении смесей ПП и ПЭ

Содержание ПП в смеси, мас. %	Концентрация стабилизатора (мас.%) (в пересчете на ПП) при дозе излучения, кГр			
	0	20	40	70
100	0,120	0,040	0,012	0,005
60	0,120	0,040	0,015	0,005
40	0,120	0,040	0,015	0,005
20	0,120	0,040	0,014	0,005

использовали жидкостной хроматограф «Millipore-Waters» с УФ-детектором «Lambda-481» и колонки с обращенной фазой «Novopac C-18», подвижная фаза – ацетонитрил.

На рис. 1 представлена зависимость предела текучести при растяжении смесей ПЭНП и ПП для исходных образцов и облученных дозами 20, 40 и 70 кГр. Как видно, облучение смесей дозами до 40 кГр заметно не изменяет физико-механические характеристики. Однако поглощенная доза 70 кГр приводит к появлению максимума на зависимости предела текучести σ_t от состава смеси в области содержания ПП 15–40%. Более того, если σ_t чистого ПП падает в 2,3 раза, то для смеси ПЭНП и ПП в указанном выше интервале содержания ПП уменьшение σ_t не превышает 30% от начальной величины.

Учитывая, что в наших экспериментах получали ПП с крупносферолитной структурой (медленное охлаждение в прессе от $T_{пл}$ до комнатной температуры), у которого $\varepsilon_p \approx 10\%$, $T_{пл} = 169^\circ$ и $\sigma_t \approx \sigma_p$, можно предположить, что падение механических свойств ПП связано с развитием процесса радиационно-окислительной деструкции. При дозе излучения до 40 кГр процесс радиационной деструкции ингибируется введенным стабилизатором [4, 5]. Исчерпание стабилизатора в процессе облучения (таблица) вызывает падение механической прочности полимера вследствие разрыва цепей (главным образом из-за деструкции проходных цепей). Причем, как видно из таблицы, расходование антиоксиданта идет во всех композициях независимо от содержания ПП и ПЭНП. Таким образом, в области концентраций ПП, когда он является непрерывной фазой, радиационно-окислительная деструкция должна приводить к падению прочности смеси по мере расходования стабилизатора. Однако сравнение результатов рис. 1 и приведенных ниже данных по изменению ε_p для исходных смесей свидетельствует о том, что в интервале содержания ПП 15–40% (по всей видимости, ПП имеет непрерывную фазу в композиции) радиационно-окислительная деструкция вызывает значительно меньшую потерю механических свойств смеси по сравнению с чистым ПП.

Содержание ПП в смеси, %	100	60	40	20	10
ε_p , %	12	11	12	18	350

То, что ПП находится в смеси в виде непрерывной фазы при его концентрации, существенно меньшей 20%, видно из рис. 2 (спектры $a - e$), где представлены ИК-спектры диффузного рассеяния поверхностных слоев прутков, полученных после смешения ПП и ПЭНП на двухшnekовом смесителе. Учитывая, что поверхностные слои композиции получаемой на экструдере, должны быть существенно обогащены непрерывной фазой, можно предположить: при содержании ПП 35% он является единственной непрерывной фазой в системе (ИК-спектр принад-

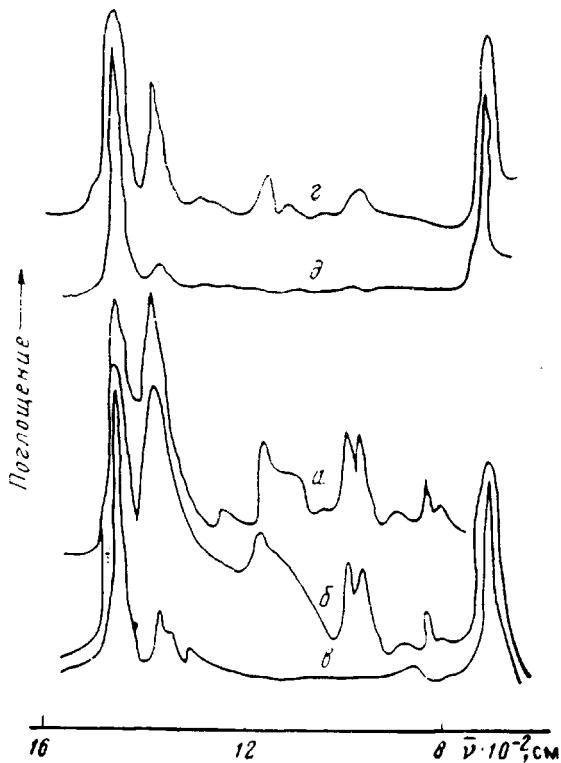


Рис. 2. ИК-фурье-спектры диффузного рассеяния смесей ПЭНП и ПП. а-в – поверхности прутка с содержанием ПП 35 (а), 25 (б) и 10% (в); г, д – гель-фракции смеси, содержащей 35 (г) и 10% ПП (д) при дозе излучения 100 кГр

лежит только ПП [6]), при содержании ПП 25% имеет место наличие двух непрерывных фаз (в ИК-спектре имеются полосы ПП и ПЭ [6]), при содержании ПП 10% непрерывной фазой является ПЭНП (в ИК-спектре наблюдаются полосы только ПЭ [6]). По-видимому, в области концентраций ПП около 25% происходит инверсия фаз в смеси для полимеров с данными вязкостными характеристиками.

Наблюдаемое увеличение радиационной стойкости смеси ПП и ПЭНП по сравнению с чистым ПП можно объяснить с двух точек зрения: во-первых, в процессе радикально-цепной реакции радиационного окисления происходит передача цепи окисления из ПП-матрицы на ПЭНП на границе раздела фаз; во-вторых, увеличение радиационной стабильности связано со структурными факторами при одном и том же числе разрывов молекул ПП на единицу массы полимера.

Стабилизирующий эффект за счет перекрестного окисления (передача цепи окисления на ПЭ) представляется нам маловероятным. При использованной в работе мощности дозы излучения скорость инициирования окисления w_i должна быть порядка 10^{-6} моль/кг·с, что для окисления при комнатной температуре приводит к малой длине цепи окисления

$v \approx 5$. Учитывая, что $\frac{k_2}{\sqrt{2k_b}} [RH] = 5 \cdot 10^{-3}$ (моль/кг·с) $^{1/2}$ для ПП [7], вероятность выхода RO_2^{\cdot} радикалов из массы ПП на поверхность полипропиленовой фазы мала.

Что касается структурной стабилизации, то, по нашему мнению, этому могут способствовать образование в смеси мелкосферолитной кристаллической фазы ПП и сшивка ПП и ПЭНП на границе раздела фаз.

Известно [8, 9], что образование в ПП мелкосферолитной структуры с большим количеством проходных молекул значительно повышает его радиационную стойкость. На возможность уменьшения размеров сферолитов при смешении ПЭ и ПП указывается в работах [10, 11]. Ниже представлены данные по $T_{\text{пл}}$ ПП в смеси, полученные методом ДСК.

Содержание ПП в смеси, %	100	100 ¹	60	35	25	10
$T_{\text{пл}}, \text{К}$	443	431	441	435	435	436

Хорошо видно, что надмолекулярная структура кристаллитов ПП в смеси при его содержании 35% и менее, по всей вероятности, близка к мелкосферолитной. Данное обстоятельство может быть ответственно за повышенную радиационную стойкость ПП в смеси при его содержании в интервале 40–15%. В то же время в случае, когда единственной непрерывной фазой в смеси является ПЭ (10% ПП), природа кристаллической фазы ПП не оказывается на радиационной стойкости композиции, так как она определяется только ПЭНП. Последний, как известно [1], обладает достаточно высокой радиационной стойкостью даже при облучении на воздухе без стабилизаторов.

В работе [12] показано, что уменьшение размеров сферолитов ПП приводит к усилению межфазного взаимодействия и увеличению размеров переходного слоя на границе раздела фаз, в котором может наблюдаться взаимопроникновение сегментов обоих полимеров. Сшивание сегментов ПЭ и ПП на границе раздела фаз может привести к эффекту упрочнения ПП после облучения, аналогичному эффекту введения эластомеров в матрицу ПС. Возможность радиационной сшивки в межфазном слое впервые была показана в работе [13] при исследовании свойств смесей натурального и бутадиен-стирольного каучуков. Сшивание ПП и ПЭ при малых дозах излучения наблюдали также авторы работы [14]. На рис. 2 (спектр ε) представлен спектр ИК-диффузного рассеяния смеси ПП и ПЭНД (35 : 65), облученной дозой 100 кГр в вакууме после экстракции в о-ксилоле. Полосы поглощения ИК-спектра 1156 и 1370 см^{-1} наряду с характерными полосами ПЭ указывают на присутствие в гель-фракции аморфизированного ПП [6]. ИК-спектр диффузного рассеяния смеси, содержащей 10% ПП (спектр δ) можно отнести исключительно к ПЭ [6].

При содержании ПП в смеси более 50% обнаружить в гель-фракции сшитые с ПЭ макромолекулы ПП методом ИК-диффузного рассеяния не удается.

Можно предположить, что в интервале концентраций ПП в смеси 40–15% происходит значительное взаимопроникновение полипропиленовой и полиэтиленовой фаз. Сшивка макромолекул, по всей вероятности, возможна в указанном выше интервале концентраций ПП и ПЭ; число межмолекулярных связей ПЭ – ПП обеспечивает эффект структурного упрочнения всей системы.

Список литературы

1. Wilski H. // Radiat. Phys. and Chem. 1987. V. 29. № 1. P. 3.
2. Benderig A. A., Bernstein B. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. № 3. P. 505.
3. Гордиенко В. П. Радиационная химия и технология мономеров и полимеров. Киев, 1985. С. 199.

¹ Образец мелкосферолитного ПП получен быстрым охлаждением расплава ПП при 273 К.

4. Эмануэль Н. И., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1974. С. 313.
5. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 252.
6. Дехант И., Даць Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 191, 217.
7. Попов А. А., Ранопорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М., 1987. С. 85.
8. Gorelik B. A., Matjushin G. A., Nechitailo V. S., Sokolova L. A. // Radiat. Phys. Chem. C. 1990. V. 35. № 1-3. P. 218.
9. Nichimoto S., Kagika T. // Polymer Degrad. and Stab. 1986. V. 32. № 3. P. 199.
10. Lovinger A. I. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25. № 7. P. 1703.
11. Teh J. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 3. P. 605.
12. Ерина Н. А., Компанеец Л. В., Прут Э. В. // Механика композитных материалов. 1988. № 4. С. 609.
13. Кулезнов В. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1959. 12 с.
14. Антипов Е. М., Купцов С. А., Павлов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1448.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров,
Москва

Поступила в редакцию
16.08.91

УДК 541(64+127):539.2

© 1992 г. А. М. Файнлейб, Т. И. Новикова, Т. А. Шанталий,
Л. М. Сергеева

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУВЗАЙМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ СЕТЧАТОГО ПОЛИЦИАНУРАТА И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА

Исследована кинетика синтеза полицианурат-полиуретановых полу-взаимопроникающих сеток (полу-ВПС) при различных соотношениях компонентов и варьировании температуры. Синтез полу-ВПС осуществляли путем полициклотримеризации дицианового эфира бисфенола А в присутствии линейного полиуретана при повышенной температуре. Показана взаимосвязь между скоростями реакций и соотношением компонентов. Увеличение в системе содержания полиуретана приводит к увеличению расходования группы $N=C-O$ дицианового эфира, протеканию побочных процессов и образованию привитых полу-ВПС.

Структура и свойства взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) во многом определяются механизмом их формирования, в частности скоростями формирования составляющих их сеток. В настоящее время установлена взаимосвязь скоростей образования двух разнородных пространственных структур при формировании ВПС, а именно: изменение скорости сшивания одной из сеток существенно влияет на скорость образования другой сетки [1, 2]. При исследовании кинетики формирования сетчатого компонента в присутствии заранее полученного линейного полимера, т. е. при образовании полу-ВПС, экспериментально установлена взаимосвязь кинетики реакции с началом микрофазового разделения в системе [3].

В настоящей работе изложены результаты исследования кинетики реакции полициклотримеризации дицианата на основе бисфенола А в присутствии термопластичного ПУ ($M=4,0 \cdot 10^4$), полученного на основе 4,4'-дифенилметандизоцианата и олигобутиленгликольдиципината. В резуль-