

ИК-спектроскопические исследования твердых продуктов разложения композиции ПА-6/ KNO_3 показали, что, наряду с характерными полосами поглощения исходных компонентов ПА-6 (валентные колебания N-H при 3306 и C-H при 2935 и 2865 cm^{-1} , а также характерные амидные полосы амид I при 1640 и амид II при 1540 cm^{-1}) и KNO_3 (валентные колебания N-O при 1386 cm^{-1}) [11], уже на начальной стадии термоллиза при 380°C появляется полоса поглощения при 2170 cm^{-1} , соответствующая OCN^- [11] (рис.3, спектр 1). Появление KOCN в твердом остатке на начальных стадиях разложения композиции подтверждается и рентгенографическими исследованиями.

Сразу после экзотермической стадии, наблюдаемой в ДСК при 410°C, на ИК-спектре продуктов термоллиза еще присутствуют полосы поглощения, соответствующие ПА-6 (см. рис.3, спектр 2). Увеличивается интенсивность полос при 2170 и 3420 cm^{-1} . Из рентгенографических данных следует, что кроме KOCN в продуктах термоллиза присутствуют небольшие количества K_2CO_3 , KHCO_3 и непрореагировавшего KNO_3 . Поэтому широкая полоса поглощения при 1406 cm^{-1} обусловлена, вероятно, совместным присутствием NO_3^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- .

В ИК-спектрах твердых продуктов термоллиза при 600°C не обнаружено колебаний, соответствующих ПА-6 (см. рис.3, спектр 3). Полосу поглощения при 1645 cm^{-1} можно отнести к органической части образующегося кокса [12], который соответствует нерастворимой в горячей воде части твердого остатка (40–45%) после термоллиза при 600°C. Однако на эту полосу, вероятно, накладывается еще поглощение молекул воды, адсорбированных на поверхности кокса.

Таким образом, из полученных результатов следует, что окислители могут быть промоторами карбонизации при горении и термическом разложении ПА-6. Наилучший эффект достигнут при использовании 10–20% KNO_3 в ПА-6, так как в этом случае повышается КИ и предотвращается каплепадение. Термогравиметрические данные подтверждают, что в присутствии KNO_3 часть ПА-6 преобразуется в термостабильный карбонизованный остаток ($\approx 8\%$). В расплаве ПА-6 KNO_3 взаимодействует с полимером, образуя KOCN и небольшие количества K_2CO_3 и KHCO_3 . Органический и неорганический продукты разложения аккумулируются в конденсированной фазе, увеличивая содержание коксового остатка, и таким образом способствуют образованию защитного каркаса, препятствующего распространению горения. При этом часть углерода и водорода остается в к-фазе, что уменьшает снабжение пламени горючими продуктами. Увеличение содержания KNO_3 более 20% приводит к увеличению горючести композиции. По-видимому, это связано с тем, что при высоких концентрациях добавки, наряду с промотированием карбонизации, избыточный выделяющийся кислород начинает окислять образующийся карбонизованный слой.

1. Van Kleveren D. W. // Polymer. 1975. V.16. P.615.
2. Martel M. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V.35. P.1213.
3. Benson S. W. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V.87. P.972.
4. Булгаков В. К., Кодолов В. И., Липанов А. М. Моделирование горения полимерных материалов. М., 1990.
5. Tompa A. S. // Thermochim. Acta. 1983. V.63. P.9.
6. Zhu W., Weil E. D. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V.56. P.925.
7. Рябикова В. М., Свердлова С. И., Зигель А. Н. // Горение полимеров и материалы с пониженной горючестью: Тез. докл. 6 Всесоюз. конф. Суздаль, 1988.
8. Заявка РБ №76-A // Афиц. бюл. 1994. №1. С.16.
9. Troitzsch J. // International Plastics Flammability Handbook. Munich, 1983. P.343.
10. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Общие характеристики горения. М., 1977. P.176.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966.
12. Zawadskii J. Chemistry and Physics of Carbon. A Series of Advances. 1990. V.21. P.147.

Поступила в редакцию 24.04.96.

УДК 678.742.2:547.315.2

В.П. МАРДЫКИН, В.Д. РЯСНОЙ, И.Ф. ГВОЗДЮКЕВИЧ, Л.В. ГАПОНИК, В.И. СКИПАЧЕВ

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СВЕТОСТОЙКИЙ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

The modification of low density polyethylene with addition of cooligomere of piperilene and α -methylstyrene has been studied. It was been established that the composites containing 0,5–3% cooligomere have more high

physico-mechanical properties which are more stable under photoirradiation conditions in comparison with that of polymere stabilized by benzene OA (1%).

Ранее нами была показана высокая эффективность применения олиго- и соолигомеров пиперилена в качестве модифицирующих добавок к полиэтилену высокого давления [1,2]. Указанные добавки вызывают не только пластифицирующее действие, но и приводят к структурным изменениям в полиэтилене, обеспечивающим повышение степени его кристалличности и соответственно физико-механических показателей. В этих смесях проявляется ранее установленный так называемый легирующий эффект [3].

В связи с обнаружением указанного положительного влияния олигомеров пиперилена на физико-механические и технологические свойства полиэтиленовых материалов, в том числе и наполненных, следовало ожидать проявления аналогичного эффекта и по отношению к другим эксплуатационным показателям (например, к светостойкости). Светостойкость является важнейшим свойством полиэтилена, применяемого в радио- и электротехнической промышленности, сельском хозяйстве.

В данной работе рассматривается возможность модификации свойств полиэтилена высокого давления с одновременным повышением его фотостабильности при введении в него добавок соолигомера пиперилена с α -метилстиролом. Для выявления возможного эффекта параллельно испытывали образцы немодифицированного полиэтилена и полимера, содержащего промышленный стабилизатор бензон ОА [4].

Полимерную композицию готовили вальцеванием на лабораторной установке при $140 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 5–7 мин. Модифицирующую добавку вводили в количестве 0,3–5,0% от общего веса композиции. Физико-механические показатели определяли по ГОСТу 11263-76. Стойкость к светостарению выявляли путем выдержки образцов в камере, в центре которой установлена ртутно-кварцевая лампа ПРК-2М. Испытуемые образцы закрепляли с помощью прижимных пленок на внутренней поверхности находящегося в камере барабана (скорость вращения 10 об/мин) на расстоянии 200 мм от лампы. Температуру воздуха внутри камеры на уровне образцов поддерживали в пределах $45\text{--}55^\circ\text{C}$, освещенность поверхности образцов, измеренная на люксометре Ю-6, равнялась 20000 лк.

До и после светостарения определяли следующие показатели: разрушающее напряжение при растяжении σ , относительное удлинение при разрыве ϵ , показатель текучести расплава ПТР и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$.

СООлигомер (СПМС) синтезировали методом катионной полимеризации смеси пиперилена (70%) и α -метилстирола (30%). Его среднечисловая молекулярная масса равна 1000–1200 (криоскопический метод), йодное число – 95–110.

Базовый полимер – ПЭВД марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77). Промышленный стабилизатор – бензон ОА (ТУ-6-14-197-76).

Свойства модифицированного светостойкого ПЭВД

Продолжительность светостарения, ч	Показатели	ПЭВД	ПЭВД+1% бензона ОА	ПЭВД+СПМС, %		
				0,5	1	3
0	σ , МПа	9,0	9,2	13,2	13,6	12,9
	ϵ , %	500	480	580	590	650
	ПТР, г/10 мин	1,20	1,18	1,45	1,73	1,98
	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0
100	σ , МПа	5,7	8,1	13,1	13,7	12,9
	ϵ , %	90	120	217	220	257
	ПТР, г/10 мин	1,52	1,08	1,36	1,62	1,89
	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0
300	σ , МПа	1,0	5,8	15,9	16,7	16,2
	ϵ , %	—	90	170	162	160
	ПТР, г/10 мин	1,80	0,83	1,18	1,48	1,71
	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	5,0	2,0	1,0	1,0	1,0
500	σ , МПа	0,7	5,2	16,0	18,0	17,3
	ϵ , %	—	30	158	140	144
	ПТР, г/10 мин	1,89	0,77	1,15	1,42	1,55
	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	6,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Экспериментальные данные, представленные в таблице, подтверждают сделанное предположение об эффективности введения соолигомера пиперилена с α -метилстиролом в ПЭВД. Так, образцы полиэтилена, содержащие 0,5–3% СПМС, как в исходном состоянии, так и после облучения в течение 100–500 ч, показывают более высокие физико-механические свойства и способность к переработке по сравнению с базовым ПЭВД (немодифицированным) и ПЭВД, содержащим 1% бензона ОА. Изменение количества добавки в полимерной композиции в сторону уменьшения либо увеличения указанного в таблице интервала является нецелесообразным, так как при меньшем ее содержании заметно снижается стойкость композиции к светостарению, а использование олигомерной добавки в концентрациях, превышающих 3%, не приводит к дальнейшему возрастанию светостабильности.

Таким образом, установлено, что соолигомеры пиперилена являются модифицирующими компонентами для фотостабилизированной полиэтиленовой композиции. Можно считать, что в данном случае олигомерные компоненты выполняют легирующую функцию – обуславливают возникновение менее дефектных, более стабильных структур.

1. Мардыкин В.П., Рясной В.Д., Павлович А.В. и др. // Пластические массы. 1986. №7. С.57.

2. Мардыкин В.П., Павлович А.В., Морозова С.Г. и др. // Синтез и модификация полимеров: Сб. науч. тр. Чебоксары, 1989. С.88.

3. Ениколопова Н.Б., Лебедева Е.Д., Акутин М.С. и др. Влияние малых добавок бутадienstиrolных олигомеров на свойства полиэтилена высокой плотности. М., 1984. Деп. в ВНИИТИ. №103-84.

4. Химические добавки к полимерам: Справ. / Под ред. И.П.Масловой. М., 1981. С.115.

Поступила в редакцию 06.02.96.

УДК 621.793

Л.И. СТЕПАНОВА, В.Н. АЗАРКО, Н.С. СОБАЛЬ

АКТИВИРОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПЕРЕД МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ

Qualities and shortcomings in different methods of nonpalladium activation proper for dielectric metal plating have been discussed.

Объемы использования металлизированных диэлектриков в последние 25 лет во всем мире непрерывно расширяются. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что свойства этих материалов сочетают полезные свойства металла и полимера, а с другой – относительно небольшими материало- и энергозатратами на их производство, которое является экологически более чистым, чем производство металлов. Металлизированные пластмассы отличаются небольшим весом, низкой температурой литья изделий, малым содержанием дефицитных цветных металлов, повышенной по сравнению с изделиями из пластмасс свето- и износостойкостью, уменьшенной газопроницаемостью и горючестью. Нанесение металлических покрытий при осаждении из растворов более экономично, чем способом вакуумного напыления, и может применяться для металлизации изделий сложной формы. По этим причинам химико-гальванические методы получения пленок металлов на поверхности полимерных материалов особенно перспективны [1,2].

Непосредственное осаждение металла на поверхность диэлектрика возможно лишь после придания ей смачиваемости в водных растворах и нанесения на нее частиц катализатора (активирование). Операция активирования (обычно путем обработки в растворах солей Sn (II) и Pd (II)) обязательна при металлизации полимерных подложек, поскольку их поверхность каталитически не активна. Частицы палладия, сформировавшиеся в результате активирования, инициируют практически все реакции химического осаждения металлов, другие благородные металлы уступают палладию по каталитической активности, неблагородные металлы катализируют, как правило, лишь осаждение меди.

В настоящее время в типовых технологических процессах металлизации, в частности отверстий печатных плат, используются совмещенные коллоидные палладийсодержащие растворы с концентрацией PdCl_2 от 0,2 до 0,6 г/л. Эти растворы достаточно сложны в приготовлении и применении, требуют частой