

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 9

УДК 541(64+15)

ЛОКАЛИЗАЦИЯ СШИВАЮЩИХ СВЯЗЕЙ В ОБЛУЧЕННОМ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

Егорова З. С., Дакин В. И., Карпов В. Л.

Пластифицирующие соединения в зависимости от их химического строения увеличивают, уменьшают или не влияют на эффективность радиационного сшивания поливинилхлорида. В присутствии «инертного» пластификатора сшивающие связи возникают в плотноупакованных областях полимера, а в системе, содержащей одновременно «инертный» пластификатор и пластификатор, увеличивающий эффективность сшивания ПВХ, сшивающие связи при небольших дозах образуются в рыхлоупакованных областях. Прочность при растяжении образцов облученного пластифицированного поливинилхлорида в основном определяется сшивающими связями в рыхлоупакованных областях.

По данным работ [1–3] необлученный пластифицированный поливинилхлорид имеет пространственную сетку, узлами которой являются локально упорядоченные области с сильным межмолекулярным нековалентным взаимодействием полярных групп полимера. Такими областями, в частности, могут быть кристаллиты, определяемые рентгеноструктурным методом [4, 5]. Эти узлы обычно называют физическими узлами сетки в отличие от химических узлов, образованных ковалентными межмолекулярными связями в образцах, спитых химически или радиационно-химически. Представление о физических узлах сетки пластифицированного ПВХ коррелирует с предложенными моделями строения аморфных полимеров [6–9], в частности с понятием доменов (плотноупакованных областей), соединенных проходными цепями и образующих, таким образом, пространственную сетку. Физические узлы в пластифицированном ПВХ при температурах, близких к комнатной, относительно стабильны, а при повышенных температурах частично или полностью разрушаются; в результате этого система ПВХ – пластификатор приобретает текучесть, причем прочность образцов пластифицированного ПВХ понижается. Для сохранения прочности при повышенных температурах пластифицированный ПВХ сшивают радиационно-химическим методом [10], причем в системе образуются химические узлы.

Роль исходных физических узлов в формировании химических узлов и взаимосвязь физических и химических узлов в радиационно-сшитом пластифицированном ПВХ ранее не изучали. Настоящая работа посвящена исследованию этого вопроса.

Использован суспензионный ПВХ (среднечисленная молекулярная масса $M_n = 52\,000$, плотность $1,42 \text{ г}/\text{см}^3$, зольность менее $0,01\%$, электропроводность водной вытяжки $1,93 \cdot 10^{-5} \text{ ом}/\text{см}$), хроматографически чистые пластификаторы (себацинаты, фталаты), а также аллильные полифункциональные мономеры (ПФМ): триаллилцианурат (ТАЦ) имел т. пл. 27° ; $d^{30}_4 1,114 \text{ г}/\text{см}^3$ и $n_D^{30} 1,505$; триаллилизоцианурат (ТАИЦ) – т. пл. 23° ; $d^{30}_4 1,170 \text{ г}/\text{см}^3$; $n_D^{25} 1,510$.

Порошок ПВХ пропитывали раствором пластификатора или ПФМ в пентане, затем пентан удаляли. Из полученной смеси ПВХ и низкомолекулярного компонента прессовали пленки в режиме, обеспечивающем монолитизацию [11] образцов (при 160° и $150 \text{ кГ}/\text{см}^2$ в течение 5 мин.). Отпрессованные необлученные образцы

выдерживали в закрытом объеме при комнатной температуре в течение 30–40 суток в соответствии с данными работы [12] для приближения к равновесному состоянию системы. Концентрацию ПФМ в образцах контролировали методами ИК-спектроскопии и ГЖХ (в растворе после осаждения полимера).

Для образования химических узлов образцы облучали в вакууме (10^{-4} torr) или в гелии γ -излучением Co^{60} (мощность дозы $2,5 \text{ Mrad}/\text{час}$).

Среднечисленную молекулярную массу между химическими узлами \bar{M}_c рассчитывали по результатам равновесного набухания сшитых образцов в циклогексаноне [13, 14]; \bar{M}_c между физическими узлами (в необлученных образцах), а также между физическими и химическими узлами (в облученных образцах) рассчитывали, используя соотношения теории высокомодульности [15] по равновесному напряжению, определенному графическим методом [16] из кривых релаксации напряжения, полученных на релаксометре с пневмоприводом [17]. Расчеты проводили не менее

Отношение плотностей сшивания пластифицированного и непластифицированного ПВХ *

Пластификатор	Доза, Mrad	Отношение плотностей сшивания ** при содержании пластификатора (% от веса ПВХ)	
		30	45
Дибутилфталат	100	0,3	0,2
Диоктилфталат	100	0,3	0,2
Дибутилсебацинат	100	0,3	0,3
Диоктилсебацинат	100	1,0	1,0
ТАЦ (ТАИЦ)	10	4,0	8,0

* Доза облучения непластифицированного ПВХ 100 Mrad.

** Точность определения $\pm 25\%$.

чем по трем образцам. Константу полимер-жидкостного взаимодействия μ , необходимую для расчета \bar{M}_c по набуханию, вычисляли по формуле

$$\mu = 0,5 - \frac{\sigma_\infty L^{\alpha} v}{RT (\lambda_\infty^{-2} - \lambda_\infty^{-1})}$$

выведенной на основе соотношений работ [14, 18], (L – линейная степень набухания [14], σ_∞ – равновесное напряжение образца, набухшего в циклогексане (при деформации λ_∞ под нагрузкой, приложенной к набухшему образцу), v – мольный объем растворителя, T – температура, $^{\circ}\text{K}$, R – универсальная газовая постоянная).

Температуру стеклования определяли термомеханическим методом. Диэлектрические измерения проводили в диапазоне частот 10^5 – 10^7 Гц и температур 20–180° на приборе «Тангенс-2М». Разрывное напряжение при растяжении определяли на динамометре с механотронным датчиком при скорости растяжения 160 $\text{мм}/\text{мин}$. Доля протонов с временем корреляции более 10^{-4} сек. [19] рассчитывали на основе результатов, полученных на спектрометре ЯМР фирмы «Bruker Physik» по методу [20].

ПФМ пластифицируют ПВХ, вызывая понижение температуры стеклования хотя и в меньшей степени, чем, например, хорошо совместимый с ПВХ обычный пластификатор – диоктилфталат. Зависимость температуры стеклования ПВХ от концентрации ПФМ соответствует правилу объемных долей лишь в начальном интервале концентраций (6–10 об. % или 10–15 вес. %), затем наблюдается отклонение (рис. 1), по-видимому, вследствие ограниченной совместимости ПФМ с ПВХ [21]. Таким образом, необлученную систему ПВХ – ПФМ можно рассматривать как пластифицированную систему, причем пластификатор (ПФМ) ограниченно растворим в ПВХ.

Сопоставляя величины отношения плотностей сшивания пластифицированного и непластифицированного ПВХ для разных пластификаторов (таблица), можно сделать вывод, что эффективность образования химических узлов заметно зависит от природы пластифицирующего соединения (отметим, что плотность сшивания полимера – параметр, обратно пропорциональный молекулярной массе \bar{M}_c между химическими узлами).

Из изученных пластификаторов наиболее «инертным» с точки зрения

образования химических узлов является диоктилсебацинат (ДОС), в при-
сутствии которого плотность сшивания близка к плотности сшивания
непластифицированного ПВХ. Наиболее «активными» пластификаторами
являются ПФМ (ТАЦ, ТАИЦ), при использовании которых плотность
и особенно выход сшивания резко возрастают. Остальные изученные пла-
стификаторы в различной степени ингибируют реакцию сшивания.

В настоящей работе были изучены особенности образования химиче-
ских узлов сетки в ПВХ, содержащем только «инертный» пластификатор,
а также «инертный» и «активный» пластификаторы одновременно.

Для исследования локализации химических узлов относительно исход-
ных физических узлов пластифицированного ПВХ необходимо было пре-
дварительно определить среднечисленную молекулярную массу \bar{M}_c участ-

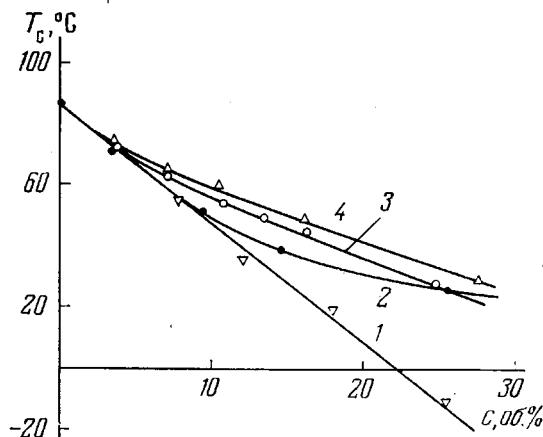


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования ПВХ от кон-
центрации низкомолекулярного компонента: диоктилфтала-
та (1), дiallyлсебацината (2), ТАЦ (3), триаллилфосфа-
та (4)

ка цепи между исходными физическими узлами методом релаксации на-
пряжения. Как следует из рис. 2, зависимость равновесного напряжения
 σ_∞ от деформации в диапазоне степеней удлинения $\varepsilon_\infty = 0,1-1 (\varepsilon_\infty =$
 $=\lambda_\infty - 1$, где λ_∞ – равновесная степень растяжения) удовлетворяет
теоретическим закономерностям, следующим из теории высокоэластичности
 $\left(\sigma_\infty = \frac{\rho RT}{\bar{M}_c} \left(\lambda_\infty - \frac{1}{\lambda_\infty^2} \right) \text{ и } \sigma_\infty = \gamma \frac{3\rho RT}{\bar{M}_c} (\lambda_\infty - 1) [15] \right)$, только в средней об-

ласти степеней удлинения (0,35–0,65). Это можно объяснить следующим
образом. При растяжении необлученного образца происходит сначала фи-
зическая релаксация и затем процесс течения с распадом узлов сетки.
Графическое разделение [16] областей течения и физической релаксации
справедливо лишь в том случае, если течение в процессе физической релакса-
ции не происходит. Отклонения от теоретических зависимостей (рис. 2) при
 $\varepsilon_\infty > 0,65$, по-видимому, связаны с распадом более прочных физических
узлов уже в процессе физической релаксации, а при $\varepsilon_\infty < 0,35$ – с разру-
шением в процессе растяжения непрочных физических узлов (запече-
ний) при физической релаксации. Для расчета молекулярной массы
между узлами использовали прямолинейный средний участок кривых
(рис. 2, кривые 1–3). Таким образом, по равновесному напряжению
можно определить \bar{M}_c между исходными физическими узлами, устойчи-
выми к приложенному усилию, в определенном диапазоне растяжений
(рис. 2, кривая 1). Известно также, что равновесное напряжение или рав-

новесный модуль часто используют для определения \bar{M}_c между химическими узлами (спивающими связями) образцов, находящихся в высокоэластическом состоянии (см., например, работу [15]). Следовательно, при одновременном присутствии в системе химических и определяемых физических узлов можно по равновесному напряжению определять \bar{M}_c и между этими разнотипными узлами.

На рис. 3 приведена зависимость \bar{M}_c между узлами от дозы (в полулогарифмической системе координат) для ПВХ, пластифицированного

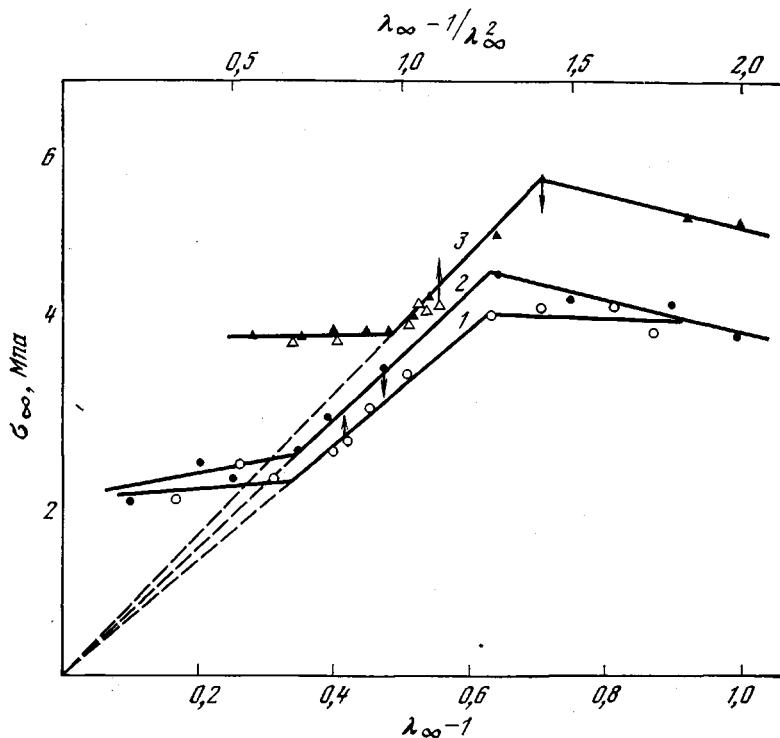


Рис. 2. Зависимость равновесного напряжения σ_∞ от деформации образцов системы ПВХ+30% ДОС: необлученных (1 и 2) и облученных дозой 100 Мрад (3)

ДОС (кривые 1 и 2). \bar{M}_c между химическими узлами (кривая 1) уменьшается с дозой вследствие увеличения плотности спшивания; в том же диапазоне доз \bar{M}_c , определенная по равновесному напряжению, не изменяется и остается на уровне величины \bar{M}_c для необлученного образца (аналогичные результаты получены и в случае систем ПВХ+45% ДОС и ПВХ+60% ДОС), что свидетельствует о локализации образующихся химических узлов в областях, соответствующих физическим узлам необлученного образца. Этот вывод подтверждается также данными, полученными при набухании необлученных и облученных образцов системы ПВХ – «инертный» пластификатор в плохом растворителе (*n*-ксилол), параметр растворимости δ_p , которого близок к δ_{pl} пластификатора (ДОС) [22]. Ксилол смешивается с пластификатором, но заметно не разрушает физические узлы пластифицированного ПВХ ($\delta_p < \delta_{pVX}$). Линейная степень набухания образцов в ксилоле почти не изменяется в результате облучения дозами 50–150 Мрад и близка к линейной степени набухания необлученных образцов (рис. 4, кривая 1). Следовательно, образующиеся химические узлы (рис. 3, кривая 1) локализуются в области исходных физических узлов.

Химические узлы в области физических узлов в системе ПВХ+ДОС при дозах ~50 Мрад и ниже не образуются (рис. 3, кривая 1), что следует

из данных по набуханию в циклогексаноне. Кроме того, было показано, что гель-фракция в системе ПВХ+ДОС при дозах менее 50 $Mrad$ также не образуется. Возникающие химические узлы локализуются в диапазоне доз 75–150 $Mrad$ не во всех физических узлах, так как концентрация химических узлов меньше, чем концентрация физических узлов (кривая 1, рис. 3 расположена выше кривой 2), а именно: локализуются в ~8–10% всех определяемых физических узлов. Это минимальное содержание сплитых физических узлов для образования единой пространственной сетки; \bar{M}_c между этими узлами равно ~15 000–20 000, т. е. в среднем на макромолекуле приходится 2–3 таких узла. Таким образом, формально соблюдается условие Флори $1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n} > 0$ образования единой про-

странственной сетки, при котором справедливо соотношение для набухания сплита полимера [13]. Доза, необходимая для образования химических узлов внутри всех определяемых физических узлов и рассчитанная путем экстраполяции кривых 1 и 2 (рис. 3) до их взаимного пересечения, составляет 250 $Mrad$.

Была изучена локализация химических узлов в системе, содержащей как «инертный» (ДОС), так и «активный» (ТАИЦ) пластификаторы. Концентрация физических узлов в необлученной системе ПВХ+30% ДОС+ $+15\%$ ТАИЦ близка к аналогичной концентрации в необлученной системе ПВХ+30% ДОС. При облучении образцов системы ПВХ+ДОС+ТАИЦ происходит интенсивное образование химических узлов уже в начальном диапазоне доз (5–20 $Mrad$) (рис. 3, кривая 3). Механизм радиационного спшивания ПВХ в системе с ПФМ рассмотрен в работе [23]. При дозах выше 20 $Mrad$ скорость образования химических узлов замедляется вследствие расходования реакционноспособных аллильных связей ПФМ. Зависимость \bar{M}_c между узлами от дозы, определенная по равновесному напряжению, имеет в общем аналогичный характер (рис. 3, кривая 4). Поэтому можно сделать вывод, что при облучении системы ПВХ+ДОС+ТАИЦ химические узлы возникают вне исходных физических узлов (в проходных цепях). Этот вывод согласуется с данными по набуханию облученной системы в плохом растворителе (ксилол) (рис. 4, кривые 2 и 3): линейная степень набухания заметно уменьшается, причем с увеличением содержания «активного» пластификатора это уменьшение становится более заметным (кривая 3).

Из рис. 3 следует, что кривая 3 (M_c по набуханию) хотя и аналогична кривой 4 (M_c по равновесному напряжению), однако имеет более пологий ход. Можно предположить, что ограничение подвижности участков проходных цепей вследствие возникновения химических узлов приводит к дополнительному образованию физических узлов. Подобное явление наблюдали при облучении силиконовых каучуков [24].

Изучение температурной зависимости дипольно-сегментальной релаксации (по диэлектрическим параметрам) показывает, что величины наиболее вероятного времени релаксации τ_p , рассчитанные для необлученной и облученной системы ПВХ+ДОС+ТАИЦ, с ростом температуры сближаются (рис. 5, a). Эту особенность можно также объяснить дополнительным образованием физических узлов наряду с химическими узлами; при повышении температуры образовавшиеся физические узлы разрушаются. Энергия активации дипольно-сегментальной релаксации необлученной системы ПВХ+ДОС+ТАИЦ составляет 105 $кдж/моль$, что меньше, чем энергия активации для облученной системы (231 $кдж/моль$). Последняя величина близка к энергии активации дипольно-сегментальной релаксации для жесткого ПВХ, рассчитанной по частотно-температурным зависимостям фактора потерь ϵ'' . Ход кривых τ_p-T для ПВХ и облученной системы ПВХ+ДОС+ТАИЦ также близок (рис. 5, a).

Ширина релаксационного спектра, как известно [25], зависит от межмолекулярного взаимодействия; с увеличением числа узлов сетки (межмолекулярных устойчивых контактов) спектр времен релаксации дипольно-сегментального процесса становится шире. С другой стороны, ширина релаксационного спектра антибатна величине параметра распределения λ в соотношении Фуосса – Кирквуда [26]. Величина λ облученного образца системы ПВХ+ДОС+ТАИЦ, определенная методом круговых диаграмм [27], меньше чем у необлученного образца (рис. 5, б) вследствие образования узлов при облучении образца; однако с повышением температуры λ увеличивается вследствие распада части образовавшихся узлов (физического типа). Величина λ для непластифицированного ПВХ уве-

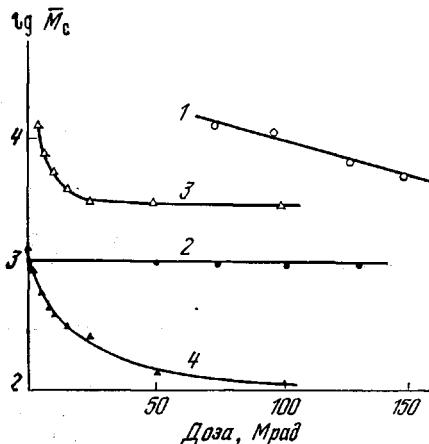


Рис. 3

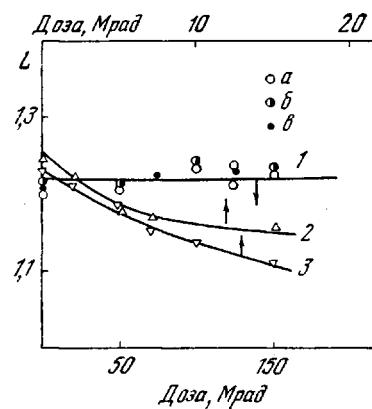


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость молекулярной массы \bar{M}_c между химическими узлами (1, 3), химическими и физическими узлами (2, 4) от дозы облучения для систем ПВХ+30% ДОС (1, 2) и ПВХ+30% ДОС+15% ТАИЦ (3, 4)

Рис. 4. Зависимость линейной степени набухания в *n*-ксилоле от дозы облучения образцов систем ПВХ+ДОС (1), ПВХ+30% ДОС+15% ТАИЦ (2) и ПВХ+30% ДОС+30% ТАИЦ (3); а – 30, б – 45, в – 60% ДОС

личивается при температурах, близких к температуре стеклования, аналогично данным работы [28].

Исследование прочностных свойств облученного пластифицированного ПВХ показало, что наибольший вклад в величину разрушающего напряжения образцов при 25° дают химические узлы, образованные в области проходных цепей из одного исходного физического узла в другой (рис. 6, кривая 1). Химические узлы, находящиеся в области исходных физических узлов оказывают слабое влияние на прочность пластифицированного ПВХ (кривая 2). При повышенной температуре (100°) локализация химических узлов не влияет на прочность пластифицированного ПВХ вследствие разрушения физических узлов (кривые 3 и 4, рис. 6).

Результаты исследования позволили провести количественную оценку физических и химических узлов пространственной сетки в пластифицированном ПВХ.

Прежде всего были сопоставлены значения \bar{M}_c между физическими узлами необлученного ПВХ, пластифицированного ДОС, и $\bar{M}_{c^{kp}}$ между кристаллитами. Последняя величина была рассчитана по расстоянию между кристаллитами в пластифицированном ПВХ, определенному рентгенографически и равному 10–12 нм [1]. Формула для расчета:

$$\bar{M}_{c^{kp}} = (l-d) \frac{M_m}{2h_{c-c}} \quad \text{где } l - \text{расстояние между кристаллитами} (\sim 11 \text{ нм}),$$

d — диаметр кристаллита (~ 4 нм [1, 29]), M_m — молекулярная масса мономерного звена (65), h_{c-c} — длина связи С—С ($\sim 0,15$ нм). Рассчитанное значение \bar{M}_c^{kp} составляет 1600, т. е. больше чем \bar{M}_c между исходными физическими узлами (1200). Кроме того, расстояние l между кристаллитами в общем случае определяется не по контуру макромолекулы в отличие от молекулярной массы \bar{M}_c между физическими узлами, определяемой по контуру макромолекулы; таким образом, рассчитанная величина \bar{M}_c^{kp} по существу представляет нижнюю границу возможных значений

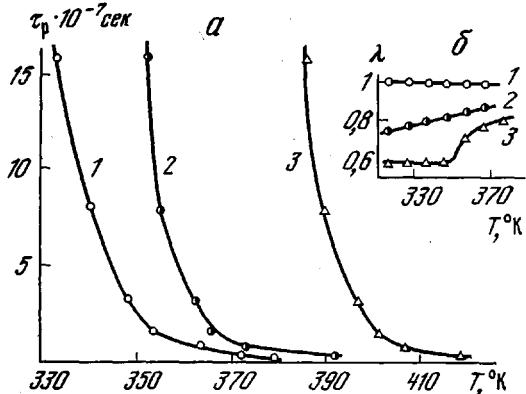


Рис. 5. Температурная зависимость наиболее вероятного времени релаксации τ_p (а) и параметра распределения λ по Фуоссу — Кирквиду (б) системы ПВХ+30% ДОС+15% ТАИЦ, необлученной (1) и облученной дозой 10 Мрад (2), а также необлученного ПВХ (3)

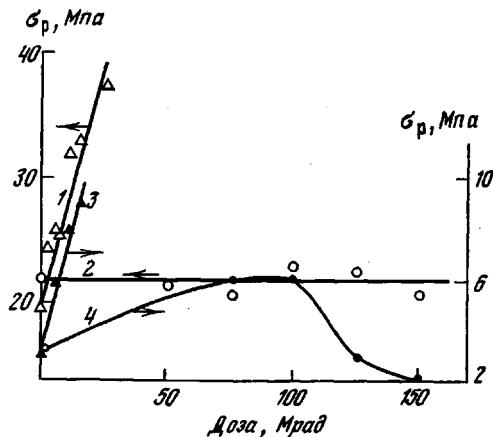


Рис. 6. Разрушающее напряжение при растяжении σ_p в зависимости от дозы облучения систем ПВХ+30% ДОС+15% ТАИЦ (1, 3) и ПВХ+30% ДОС (2, 4) при температурах испытания 25 (1, 2) и 100° (3, 4)

\bar{M}_c^{kp} между кристаллитами (при полностью вытянутых проходных цепях) и, следовательно, действительное значение \bar{M}_c^{kp} , по-видимому, больше 1600. На основе этого можно предположить, что физические узлы, \bar{M}_c между которыми определяли в настоящей работе, включают не только кристаллиты, характеризуемые рентгенографически, но и плотноупакованные области, размеры которых недостаточны для рентгенографических измерений. С этим предположением согласуются данные по определению методом ЯМР доли «малоподвижных» протонов (с частотой корреляции более 10^{-4} сек.) в необлученном ПВХ, пластифицированном ПФМ (ТАЦ). Доля малоподвижных протонов уменьшается (с ростом

концентрации ПФМ) от 0,85 (в непластифицированном ПВХ) до 0,35 при содержании ПФМ 60%, когда указанная доля протонов уже слабо зависит от концентрации. Приведенные величины доли малоподвижных протонов значительно выше степени кристалличности ПВХ ~0,1 [30], определяемой рентгенографически. Следовательно, кристаллиты составляют лишь часть плотноупакованных областей полимера, играющих роль физических узлов сетки [31].

Представление о соотношении химических и физических узлов в пластифицированном ПВХ дают следующие количественные данные. В необлученных системах ПВХ + 30% ДОС и ПВХ + 30% ДОС + 15% ТАИЦ значение \bar{M}_c между физическими узлами составляет 1200–1400. В результате облучения системы ПВХ + 30% ДОС + 15% ТАИЦ дозами 7–10 Mrad образуются химические узлы в области проходных цепей и \bar{M}_c между узлами (химическими и физическими) ~500, т. е. в среднем между каждыми двумя физическими узлами образуются два химических узла. Образование химических узлов в проходных цепях приводит к дополнительному возникновению физических узлов вследствие уменьшения подвижности цепей между химическими узлами. Этот дополнительный прирост узлов увеличивается с дозой и для дозы 50 Mrad составляет приблизительно один дополнительный физический узел, приходящийся на два образованных химических узла.

Молекулярная масса кинетического сегмента системы ПВХ + ДОС + ТАИЦ, определенная по зависимости между \bar{M}_c и величиной равновесного модуля, ~150–200, т. е. меньше молекулярной массы участка цепи между химическими узлами при относительно небольших дозах (~10 Mrad); следовательно, спицовый пластифицированный ПВХ, содержащий ПФМ, при указанных дозах сохраняет эластические свойства. При облучении же системы ПВХ + ДОС вследствие возникновения химических узлов внутри физических узлов значения \bar{M}_c между химическими узлами значительно больше молекулярной массы кинетического сегмента, и эластические свойства пластифицированного ПВХ сохраняются в широком диапазоне доз (70–~250 Mrad).

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, гл. IV, стр. 159.
- С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974, стр. 229.
- В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, Ж. И. Шкаленко, Высокомолек. соед., A17, 1843, 1975.
- Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 552.
- А. Н. Abdel-Alim, A. E. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 16, 1093, 1972.
- J. J. Klement, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B5, 505, 1971.
- G. S. Yeh, J. Macromolec. Sci., B2, 465, 1972.
- С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
- P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B12, 173, 1976.
- A. A. Miller, Industr. Engng Chem., 51, 1271, 1959.
- Б. П. Штаркман, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1971.
- Б. Ф. Теплов, Э. Ф. Губанов, Л. Я. Ченборисова, Ю. В. Овчинников, Б. Я. Тейтельбаум, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., A13, 2422, 1971.
- P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
- В. И. Дакин, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, Заводск. лаб., 39, 296, 1973.
- А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 185.
- Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева, «Химия», 1972, стр. 249.
- А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига, Методы измерения механических свойств полимеров, «Химия», 1978, стр. 32.
- P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956.
- W. P. Slichter, D. W. McCall, J. Polymer Sci., 25, 230, 1957.
- C. W. Wilson, G. E. Pake, J. Polymer Sci., 10, 503, 1953.
- П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.

22. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964, стр. 72.
23. В. И. Дакин, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 11, 378, 1977.
24. N. R. Langley, J. D. Ferry, Macromolecules, 1, 353, 1968.
25. K. Jamafiyi, Y. Ishida, Kolloid-Z. und Z für Polymere, 221, 63, 1967.
26. R. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
27. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
28. H. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Jada, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1297, 1968.
29. G. Natta, P. Corradini, J. Polymer Sci., 20, 251, 1956.
30. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., 49, 495, 1967.
31. P. H. Hermans, In: Colloid Science, v. 2, ed. by H. R. Gruyt, Amsterdam — Houston, 1949, p. 247.
-

THE LOCALIZATION OF CROSSLINKING BONDS IN THE IRRADIATED PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE

Egorova Z. S., Dakin V. I., Karpov V. L.

Summary

Plasticizing compounds depending on their chemical structure, increase, decrease or have no influence on the efficiency of polyvinyl chloride radiation crosslinkage. In presence of «inert» plasticizer the crosslinking bonds appear in dense packed regions of the polymer, whereas in the system containing the «inert» plasticizer and that increasing the polyvinyl chloride crosslinking efficiency simultaneously, the crosslinks are formed at small irradiation doses in the crumbly packed regions. The tensile strength of the specimens of the irradiated plasticized polyvinyl chloride is mainly defined by the crosslinking bonds in the crumbly packed regions.
