

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ ПРИ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИИ

*Крылова С.В., Овчинников Ю.В., Куликова А.Е.,  
Бендерский Л.Л.*

Ранее [1] было показано, что при  $\gamma$ -облучении пластифицированного ПВХ пластификаторы оказывают существенное влияние на радиационно-химические превращения в самом ПВХ. Полимер подвергается меньшим структурным изменениям в тех системах, в которых более легко разрушается пластификатор. Данная работа ставила своей целью выяснить, какое влияние оказывает содержание низкомолекулярного компонента в системе ПВХ – пластификатор на найденную ранее закономерность.

Объектами исследования являлись образцы пластифицированных ПВХ-пленок, полученных, как указано в [2]. В качестве пластификаторов использовали дигутилфталат (ДБФ), дигептилфталат (ДГФ), диоктилфталат (ДОФ), дидодецилфталат (ДДДФ), бутилбензилфталат (ББФ). ПВХ ( $M=68 \cdot 10^3$ ) получен методом сuspензионной полимеризации из мономера чистоты 99,99%.

Во всех исследованных системах количество пластификатора в ПВХ-композициях изменялось от 9 до 45%. Исследуемые образцы пленок облучали на  $\gamma$ -источнике  $^{60}\text{Сo}$  дозой 70 Мрад при температуре 298–303 К.

Пластификаторы выделяли из пленок методом экстракции смесью диэтилового эфира и метанола (1 : 1) и определяли в них количество карбоксильных групп, образующихся при радиолизе, по методике [3]. В ПВХ, оставшемся после экстракции, определяли гель-фракцию. Деформацию сжатия ПВХ, пластифицированного разными количествами диалкилфталатов, оценивали по глубине погружения индентора на автоматической регистрирующей установке при периодически действующей нагрузке на образец в течение 10 с.

На рис. 1 приведены результаты исследований, иллюстрирующие влияние содержания пластификатора на поведение ПВХ при  $\gamma$ -облучении. Видно, что химические превращения в ПВХ при  $\gamma$ -облучении, характеризуемые образованием гель-фракции, зависят не только от природы пластификатора, но также и от его концентрации. Характер кривых, описывающих зависимость гель-фракции от содержания пластификатора, позволяет условно разделить исследованные фталаты на две группы.

К первой группе можно отнести пластификаторы, в присутствии которых в ПВХ при  $\gamma$ -облучении протекают заметно выраженные структурные превращения. Такими пластификаторами являются сложные эфиры фталевой кислоты с небольшой длиной спиртового остатка  $C_n < 8$  (низшие фталаты, т. е. такие пластификаторы, которые наиболее стойки к действию  $\gamma$ -лучей).

Ко второй группе пластификаторов, вероятно, следует отнести диалкилфталаты с длиной спиртового остатка  $C_n \geq 8$  (высшие фталаты), а также ББФ. В присутствии пластификаторов данной группы в ПВХ при  $\gamma$ -облучении протекают незначительные химические структурные изменения в случае ДДДФ и практически вообще отсутствуют в случае ББФ. Примечательной особенностью фталатов последней группы является их способность к глубоким физико-химическим превращениям при действии  $\gamma$ -лучей [3], что, например, хорошо проявляется в количестве карбоксильных групп, образующихся при радиолизе этих пластификаторов<sup>1</sup> (рис. 2). Ди-(2-этилгексил)фталат (ДОФ), в молекуле которого содержится остаток этилгексилового спирта, имеющего изомерное строение, судя по данным рис. 1 и 2, занимает промежуточное положение.

<sup>1</sup> Специально поставленные опыты по определению ионного хлора в пластификаторах методом меркурийметрического титрования в присутствии дифенилкарбазида практически подтвердили отсутствие ионного хлора в исследуемых образцах.

Как было уже отмечено в [1], именно способность самих пластификаторов к радиолизу позволяет в той или иной мере защитить ПВХ от разрушающего действия  $\gamma$ -лучей благодаря тому, что рассеяние энергии возбуждения макромолекул происходит за счет передачи части этой энергии молекулам пластификатора и последующего разрыва химической связи в молекуле сложного эфира (о чем свидетельствует появление кар-

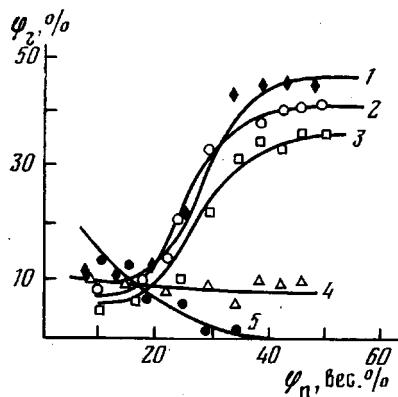


Рис. 1

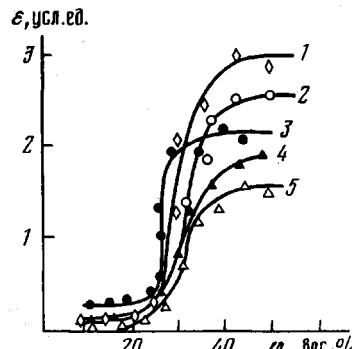


Рис. 3

Рис. 1. Изменение содержания гель-фракции  $\varphi_2$  при дозе облучения 70 Мрад в пленках ПВХ, содержащих диалкилфталаты, в зависимости от содержания пластификатора.  $\varphi_p$ : ДГФ (1), ДОФ (2), ДБФ (3), ДДДФ (4), ББФ (5)

Рис. 2. Изменение мольной доли карбоксильных групп в пластификаторах  $\Delta N$  в зависимости от содержания пластификатора  $\varphi_p$  в системе ПВХ – диалкилфталат при дозе облучения 70 Мрад для ДБФ (1), ДГФ (2), ДОФ (3), ДДДФ (4), ББФ (5)

Рис. 3. Изменение деформации сжатия  $\varepsilon$  в пластифицированном ПВХ в зависимости от содержания пластификатора  $\varphi_p$  в системе ПВХ – диалкилфталат для ДГФ (1), ДОФ (2), ДБФ (3), ББФ (4), ДДДФ (5)

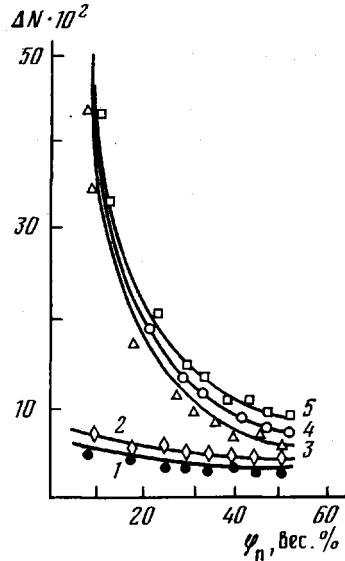


Рис. 2

боксильных групп). В данном случае защита полимера происходит по известному механизму типа «жертва» [4].

Результаты экспериментов, представленные на рис. 1 и 2, не только хорошо согласуются с излагаемыми взглядами на механизм защиты пластифицированного ПВХ, но являются дополнительным подтверждением высказанной точки зрения. Ввиду того что пластификаторы первой группы более стойки к действию  $\gamma$ -лучей, они не выступают в роли антирадов ПВХ. В пластификаторах, отнесенных ко второй группе, часть энергии возбуждения затрачивается на разрыв химической связи, и вследствие этого в системе ПВХ – пластификатор осуществляется более эффективная защита полимера.

При анализе кривых, изображенных на рис. 1, обращает на себя внимание вторая интересная особенность. В области низких концентраций пластификаторов первой группы (~20 вес.%) наблюдается незначительное изменение содержания гель-фракции. Дальнейшее увеличение содержания пластификаторов приводит к резкому, 5–10-кратному возрастанию количества спицтого полимера, которое практически остается постоянным в области высоких концентраций (>30 вес.%) фталатов.

Рассматриваемые кривые по своему характеру напоминают концентрационные зависимости деформации сжатия ПВХ, пластифицированного фталатами (рис. 3). В последнем случае резкому увеличению деформации соответствует переход системы из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Как видно из рис. 1 и 3, характерные области переходов наблюдаются примерно при одних и тех же концентрациях фталатов. Отсюда логично допустить, что именно стеклообразное состояние системы ответственно за снижение вероятности образования спицтых структур. Причиной является заторможенность сегментальной подвижности макрорадикалов, образующихся под действием облучения, равно как и макромолекул, несущих на себе активные группы, способные к образованию спицтого полимера.

В свете изложенного многократное увеличение гель-фракции при облучении пластифицированного ПВХ в состоянии высокой пластичности не требует специальных комментариев, тем более когда имеются сведения [5] о резкой интенсификации процесса образования спицтого ПВХ при облучении выше  $T_c$  полимера.

Специфичность поведения пластификаторов с разной длиной спиртового радикала проявляется не только по их отношению к ПВХ. Как следует из рис. 2, собственная стабильность низших и высших фталатов при  $\gamma$ -облучении пластифицированного ПВХ различная. Особенно это характерно для небольших концентраций пластификаторов.

Ответ на вопрос, почему при малом содержании фталатов последние имеют сильно выраженную склонность к радиолизу, не совсем тривиален. Казалось бы, если система ПВХ – пластификатор в условиях облучения (298–303 К) находится в стеклообразном состоянии (что можно видеть из рис. 3), то мы вправе ожидать замедления реакций разложения пластификаторов, поскольку элементарные химические процессы в соединениях, растворенных в полимере, в соответствии с представлениями и данными работы [6] зависят от жесткости самой полимерной матрицы. Короче говоря, если исходить из последней концентрации, то при концентрации фталатов до 20 вес.%, когда пластифицированный ПВХ находится в стеклообразном состоянии, количество карбоксильных групп, образующихся в результате радиолиза эфиров, должно быть мало или по крайней мере не должно превышать то количество, которое образуется при большом содержании пластификаторов (высокоэластическое состояние пластифицированного ПВХ).

Для объяснения результатов этих экспериментов, по нашему мнению, лучше всего воспользоваться представлениями о сольватно «связанном» пластификаторе в системах ПВХ – диалкилфталаты [7], согласно которым ПВХ как адсорбент является неоднородным, т. е. имеются более и менее активные центры. Первые количества фталатов сольвируют (адсорбируются) наиболее активные центры полимера, при насыщении которых начинается адсорбция уже на менее активных группах. С увеличением концентрации пластификатора в системе увеличивается его доля, не участвующая в сольватации. Факт неоднородности активных центров ПВХ убедительно подтвержден [7] на основании измерения энталпий испарения ряда фталатов из пластифицированного ПВХ. Наиболее высокое значение энталпии соответствует небольшим концентрациям пластификатора в системе.

Исходя из упомянутых работ легко понять результаты нашего эксперимента. Чем сильнее сольватно «связана» молекула эфира с молекулой полимера, тем интенсивнее передается энергия возбуждения от макромолекулы ПВХ низкомолекулярному компоненту. По-видимому, вследствие этого небольшие количества высших фталатов подвергаются более глубоким химическим изменениям.

Разумеется, все сказанное выше является справедливым и для небольших количеств низших фталатов. Однако ввиду их большей стойкости к радиолизу химические изменения в самих пластификаторах и соответственно защита ими ПВХ выражены в значительно меньшей степени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крылова С. В., Овчинников Ю. В., Куликова А. Е., Литвинов Н. Р., Павлинов Л. И., Лютова Т. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 684.
2. Крылова С. В., Куликова А. Е., Овчинников Ю. В., Литвинов Н. Р., Лютова Т. М., Козенко С. М. Пласт. массы, 1976, № 5, с. 23.
3. Крылова С. В., Овчинников Ю. В., Куликова А. Е., Берлянт С. М. Пласт. массы, 1973, № 1, с. 16.
4. Болт Р., Кэррол Дж. Действие радиации на органические материалы / Перевод с англ. под ред. Карпова В. Л. М.: Атомиздат, 1965, с. 56.
5. Wippler C. Nucleonics, 1960, № 8, р. 68.
6. Рошупкин В. П., Гафуров У. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 4, с. 869.
7. Рабинович И. Б., Каракин Н. В., Овчинников Ю. В., Теплов Б. Ф. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2086.

Поступила в редакцию  
5.XII.1980

УДК 541.64:547.553

#### УСИЛЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ КЛАССА ВТОРИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ КАУЧУКОВ

Большакова С. И., Кузьминский А. С.

В литературе отмечен факт усиления антиокислительной способности фенил- $\beta$ -нафтиламина (ФНА) по отношению к каучуку после предварительного термического окисления ингибитора [1]. При этом методом ИК-спектроскопии показано, что химические изменения молекул ФНА при окислении качественно аналогичны изменениям, сопровождающим окисление этого вещества в матрице каучука.

Цель работы — выяснение химической природы активных центров, приводящих к наблюдаемому эффекту повышения защитной функции антиоксиданта, и механизма их воздействия на каучук при окислении.

Химически чистый ФНА, полученный путем многократной перекристаллизации и возгонки технического продукта, имеющий  $T_{\text{пл}}=107^\circ$ , окисляли на воздухе при  $90^\circ$  в течение 5 сут. Добавку ФНА исходного и окисленного в концентрации 0,5 вес.% вводили в 3%-ный раствор *цис*-1,4-полибутиадиена (*цис*-ПБ). Пленки каучука толщиной 100 мкм получали из раствора путем испарения растворителя.

Исследовали методом микрокалориметрии кинетику термического окисления *цис*-ПБ, содержащего исходный и окисленный ФНА. Методика изучения описана в работе [2]. Метод позволяет графически разделить процесс окисления на две стадии, одна из которых характеризует скорость непосредственного взаимодействия каучука с кислородом  $w_0$ , а другая является показателем скорости дальнейшего развития цепного  $w_1$  или цепного автокаталитического процесса окисления  $w_2$ . Возникающая в связи с этим возможность индивидуальной оценки воздействия добавок на указанные стадии окислительного процесса была использована нами в проведенном исследовании.