

ров с кровью показали, что иммобилизация антикоагулянта БПС на поверхность полиэтилена изменяет его свойства, способствуя проявлению тромбозестентного эффекта. Оценку степени тромбозестентности проводили по методу «тромбоцитарного теста» по числу тромбоцитов, адгезированных на единице площади поверхности (8000 кв. мкм) исследуемого материала¹. Количество тромбоцитов для ПЭ 37–38, для модифицированных пленок 0–10 (степень прививки $(0,03–0,7) \cdot 10^{-2}$ кг/м²). Высокая концентрация присоединенного антикоагулянта может обеспечить длительное сохранение антикоагулянтных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Платонова А. Т., Анненкова В. М., Мацкевичне В. Б., Угрюмова Г. С. А. с. 621148 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 1.
2. Романькова Н. П., Анненкова В. З., Анненкова В. М., Угрюмова Г. С., Воронкова М. Г. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 616.
3. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. 2-е изд. испр. и доп. Л.: Химия, 1974, с. 10.
4. Пугилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. 4-е изд. испр. и доп. М.: Высшая школа, 1961, с. 124.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
2.VI.1981

УДК 541.64:542.976

СИНЕРГИЗМ ДЛЯ СМЕСЕЙ СТАБИЛИЗАТОРОВ И ДОБАВОК, ВЛИЯЮЩИХ НА ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРЕ

Ефремкин А. Ф., Иванов В. Б.

Для стабилизации полимеров широко применяют смеси стабилизаторов, обнаруживающие эффект синергизма (взаимного усиления защитного действия), однако механизмы действия синергических смесей остаются малоизученными. В литературе по светостабилизации полимеров рассматриваются два физических механизма синергизма — механизм тушения возбужденных состояний антиоксидантов [1] и диффузионный механизм [2]. Неясно, однако, могут ли эти механизмы объяснить все явления синергизма, наблюдаемые при стабилизации полимеров от действия УФ-света. Цель настоящей работы — показать существование еще одного физического механизма синергизма, заключающегося во взаимном влиянии стабилизаторов и добавок на растворимость и распределение друг друга в полимере.

Возможность существования синергических систем, работающих по этому принципу, основана на следующих простых соображениях. Так, как период индукции при окислении полимера является функцией концентрации ингибитора, изменение растворимости ингибитора, а также его сольватация другими добавками, присутствующими в полимере, может повлечь за собой увеличение или уменьшение светостойкости полимера.

В качестве объекта изучения был выбран процесс фотоокисления пленок цис-1,4-полизопрена, стабилизированного смесями диэтилдитиокарбаматов цинка Zn(dtс)₂ и висмута Bi(dtс)₃, а также этих стабилизаторов в смеси с ПАВ — оксиэтилированными цетиловыми спиртами или олеатом калия. Об увеличении растворимости диэтилдитиокарбаматов металлов как в смеси с ПАВ, так и в смесях друг с другом упоминалось в работах [3] и [4] соответственно.

¹ Исследования выполнены Навроцкой В. Б.

Промышленный каучук марки СКИ-3 очищали от примесей и стабилизаторов трехкратным переосаждением изопропанолом из раствора в бензозе. $Zn(dtс)_2$ и $Bi(dtс)_3$, дважды перекристаллизовали из этанола. УФ-абсорбер 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол марки Тинувиан П, оксистилированные цетиловые спирты марок ЦС-30 и ЦС-40, а также олеат калия использовали без предварительной очистки. Для приготовления пленок полимера 5%-ный раствор СКИ-3 в хлорформе наносили на предварительно экстрагированную хлороформом полипропиленовую пленку, после чего растворитель испаряли и получали пленку каучука толщиной ~50 мкм. Необходимые добавки вводили в раствор каучука. Полученные пленки облучали на воздухе светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-120 с длиной волны >300 нм. За фотоокислением полимера следили по изменению полосы поглощения гидроксильных групп в области 3450 см^{-1} [5]. В качестве меры светостойкости использовали индукционные периоды фотоокисления исследованных образцов. Растворимость стабилизаторов в полимере определяли спектрофотометрически по поглощению добавок в видимой и УФ-частях спектра.

На рис. 1 приведены зависимости индукционных периодов фотоокисления полимера от соотношения концентраций компонентов при различных суммарных концентрациях диэтилдитиокарбаматов. Обращает на себя внимание наличие максимума у кривой зависимости периода индукции фотоокисления полимера от состава смеси $Zn(dtс)_2-Bi(dtс)_3$ в отсутствие ПАВ. Этот максимум свидетельствует о наличии эффекта синергизма при смешении стабилизаторов. По формуле $S = (\tau_2 - \tau_1 - \tau_2 + \tau_0) / (\tau_1 + \tau_2 - 2\tau_0)$, где τ_2 — период индукции для образца со смесью стабилизаторов, τ_1 , τ_2 — периоды индукции для образцов соответственно со стабилизаторами 1 и 2, τ_0 — период индукции нестабилизированного полимера, была рассчитана величина эффекта синергизма S . Для смесей диэтилдитиокарбаматов в концентрациях 0,2; 0,5; 2% величина S составила соответственно 0,32; 0,82; 0,33, т. е. зависимость величины S от концентрации смеси стабилизаторов носит экстремальный характер. Уменьшение S при больших концентрациях смеси связано, вероятно, с ограниченным влиянием компонентов этой смеси на их растворимость в полимере. Перенести предел растворимости как смеси стабилизаторов, так и отдельных стабилизаторов в область более высоких концентраций с соответствующим увеличением периода индукции можно, если дополнительно ввести в полимер полярные добавки, например ПАВ, которые, как известно, увеличивают растворимость и оказывают влияние на распределение многих соединений в полимерах [6]. Нами установлено, что введение ПАВ очень слабо влияет на фотоокисление СКИ-3, не содержащего добавок стабилизаторов. Иначе проявляют себя ПАВ при фотоокислении каучука, содержащего стабилизаторы, например диэтилдитиокарбаматы металлов. Эксперименты, поставленные на стабилизованных комплексами металлов образцах каучука, показали, что на окисление образцов сильно влияет тип ПАВ, причем введение неионогенных ПАВ (ЦС-30, ЦС-40) оказывает существенно большее влияние, чем введение анионактивного ПАВ (олеат калия). Из полученных данных следует, что при концентрации карбаматов выше предела их растворимости в СКИ-3 ($Zn(dtс)_2 \sim 0,3\%$, $Bi(dtс)_3 \sim 0,08\%$ при 20°) с введением ПАВ возрастает период индукции. Отмечено также увеличение растворимости $Bi(dtс)_3$ в присутствии $Zn(dtс)_2$ при концентрации стабилизирующей смеси 2% и ЦС-40 — 3% (рис. 1, а). В случае достаточно низких концентраций, когда добавки стабилизатора $Zn(dtс)_2$ или его смеси с $Bi(dtс)_3$ растворимы или почти растворимы в полимере, при введении ПАВ наблюдается некоторое уменьшение светостойкости (рис. 1, в). По-видимому, это обусловлено понижением действующей концентрации стабилизатора в полимере вследствие включения молекул стабилизатора в мицеллы ПАВ. Увидеть такой эффект на $Bi(dtс)_3$ не удается, так как растворимость этого соединения в СКИ-3 весьма мала и периоды индукции стабилизованных образцов полимера соизмеримы с периодом индукции нестабилизированного каучука, составляющего ~1 ч.

Сложный характер влияния ПАВ на светостойкость в присутствии растворимых и мало растворимых в полимере добавок позволяет предполо-

жить, что должна существовать оптимальная концентрация ПАВ. Для проверки этого предположения была изучена зависимость светостойкости каучука, содержащего в качестве стабилизирующей системы смесь 1% $Zn(dtс)_2$ и 0,5% 2-(2'-окси-5'-метилфенил) бензотриазола от концентрации окисиэтилированного цетилового спирта. Введение УФ-абсорбера позволяет исключить небольшое сенсибилизирующее действие ПАВ в полимере. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, индукционный период при уве-

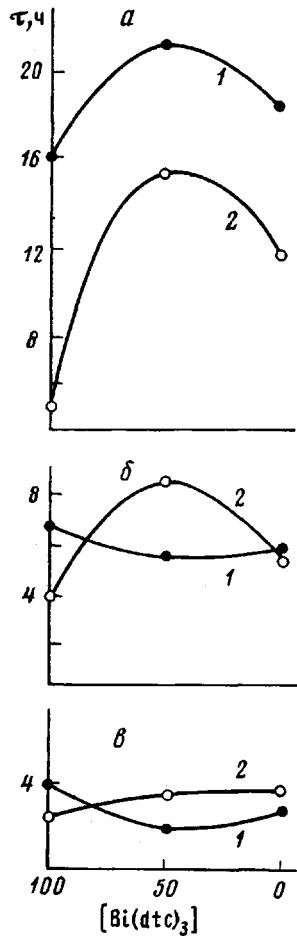


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость индукционного периода фотокисления пленок СКИ-3 от состава смеси $Zn(dtс)_2$ - $Bi(dtс)_3$ при суммарной концентрации комплексов 2 (а), 0,5 (б) и 0,2% (в). 1 – в присутствии, 2 – в отсутствие 3% ЦС-40

Рис. 2. Зависимость периода индукции при фотокислении пленок СКИ-3, содержащего смесь $Zn(dtс)_2$ (1%) – Тинувина П (0,5%) – ЦС-30, от концентрации ЦС-30

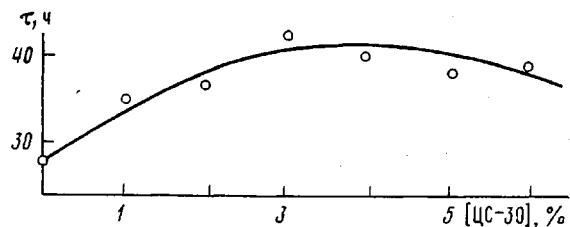


Рис. 2

личении концентрации ПАВ сначала возрастает, достигая максимума при концентрации ЦС-30 3%. Это происходит вследствие увеличения растворимости $Zn(dtс)_2$, наблюдаемого по уменьшению светорассеяния образцов. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ относительно слабо влияет на индукционный период.

Таким образом, рассмотренный выше механизм синергизма позволяет объяснить целый ряд эффектов, которые не поддаются объяснению на основе механизма тушения и диффузионного механизма. Этот новый механизм, как видно из обсуждаемых данных, может привести к значительным эффектам при концентрациях стабилизаторов, обычно используемых на практике. Очевидно, он применим не только для светостарения, но и для других видов старения полимеров. Особенно большой вклад по данному механизму в общий эффект стабилизации следует ожидать при использовании полярных добавок в неполярных полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 180, 315.
2. Ivanov V. B., Burlatsky S. F., Rozenboym N. A., Shlyapintokh V. Ya. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 1, p. 65.
3. Тарасова З. Н., Донцов А. А., Шершнев В. А., Ходжаева И. Д. Каучук и резина, 1977, № 6, с. 16.
4. Кошелев Ф. Ф., Корнек А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978, с. 173.
5. Tkac A., Kello V. Rubber Chem. and Technol., 1955, v. 28, № 3, p. 383.
6. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 246.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2.VII.1981

УДК 541.64:539(199+3)

РАЗРЫВ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТЯГИВАЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ И ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ

Бартенев Г. М., Савин Е. С.

Теоретическое изучение силовых и энергетических характеристик разрыва напряженной полимерной цепи было проведено в работах [1–3] без учета тепловых колебаний и в гармоническом приближении в работе [4]. Ангармонические эффекты рассматривали аналитически в работах [5–7] и методами машинного моделирования в работах [8, 9]. Однако процессы распада фононных возбуждений не учитывали. В настоящей работе разрушение напряженной макромолекулы рассматривается с учетом затухания фононов.

В качестве модели реальной полимерной цепи, ориентированной вдоль оси волокна, рассматривали линейную цепочку из $N+1$ одинаковых атомов массы M , к концам которой приложена растягивающая сила F . Учитывали взаимодействие только ближайших соседей; для описания использовали потенциал Морзе с параметрами D , r_0 и a (D – глубина потенциальной ямы, r_0 – среднее расстояние между атомами, $1/a$ – ширина ямы). В эффективном кубическом приближении [10, 11], учитывающем неупругие трехфоновые процессы, в случае высоких температур ($kT \gg \hbar\omega_L$, k – постоянная Больцмана, ω_L – максимальная псевдогармоническая частота) корреляционная функция смещений атомов $y = a^2 \bar{u}^2(l)$ ($\bar{u}^2 = \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle$ – средний квадрат относительного смещения соседних атомов), среднее расстояние между атомами l , ренормированные частоты фононов ε_k и их затухание Γ_k определяются выражениями

$$kT = \frac{AD}{4y} e^{-v} (1 - fe^v + \sqrt{1 - fe^v}) (3y + A \pm \sqrt{y^2 + 6Ay + A^2}) \quad (1)$$

$$\varepsilon_k^2 = \omega_L^2 \left[1 - \frac{kT}{AD} e^v (1 - fe^v + \sqrt{1 - fe^v})^{-1} \right] \sin^2 \frac{kl}{2} \quad (2)$$

$$\Gamma_k(\omega_k) = \frac{kT}{4AD} e^v (1 - fe^v + \sqrt{1 - fe^v})^{-1} \omega_L, \quad (kl < \pi) \quad (3)$$

$$l = r_0 + \frac{1}{a} [1,5y - \ln 0,5(1 - \sqrt{1 - fe^v})]$$

Здесь $A = 2[2 + (1 - fe^v)^{-1}]^{-2}$, $\omega_L^2 = 4a^2 D e^{-v} (1 - fe^v + \sqrt{1 - fe^v}) / M$, $f = F/F_m$ ($F_m = aD/2$ – прочность цепи).