

УДК 541.64:54-142

ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО
И «АНТИПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО» ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

И. И. Перепечко, Л. А. Ушаков, Р. С. Барштейн

В последнее время появился ряд работ [1—8], в которых обсуждается вопрос о возрастании модуля упругости и прочности в пластифицированных полимерах при увеличении концентрации пластификатора. Джексон и Колдуэлл [1—4] назвали это явление «антипластификацией» и сформулировали основные требования к низкомолекулярным добавкам, вводимым в полимер для повышения его прочности и модуля упругости. С этой целью они исследовали поведение целого ряда низкомолекулярных веществ (в основном содержащих фенильные группы), которые они вводили в поликарбонат и разделили их на два класса. К первому классу (пластификаторы) они отнесли те низкомолекулярные органические вещества, введение которых снижает прочность и модуль упругости полимера. К другому классу (антипластификаторы) были отнесены низкомолекулярные органические вещества, повышающие модуль упругости и прочность. Такое деление веществ на пластификаторы и антипластификаторы поддерживается в последнее время рядом исследователей [7, 8]. Следует заметить, что эффекты, аналогичные антипластификации, связанные с аномальным влиянием малых добавок на прочностные и деформационные свойства полимеров, наблюдались уже давно [9, 10]. Однако при больших концентрациях пластификатора прочность и модуль упругости [9, 10] убывали с увеличением концентрации пластификатора. В связи с этим сложилось представление о специфическом влиянии малых концентраций пластификатора.

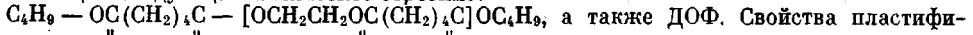
В работах [5, 6] было указано на некорректность сопоставления свойств полимеров, содержащих различные концентрации одного и того же пластификатора при произвольной (обычно комнатной) температуре. При таком сопоставлении может оказаться, что композиции, содержащие различное количество пластификатора, могут находиться в различных физических состояниях. Так, при одной и той же температуре полимер с малой концентрацией пластификатора может находиться в стеклообразном состоянии, а с большей концентрацией пластификатора — в высокоэластическом. Понятно, что такое сопоставление не позволяет выяснить механизм влияния пластификатора на физические свойства полимеров. В связи с этим в [5, 6, 11] предлагалось сравнивать свойства полимеров в таких условиях, когда они находятся в одинаковых физических состояниях. Оказалось [5], что скорость звука, измеренная при температуре стеклования каждой полимерной композиции, возрастает с увеличением концентрации полимерного пластификатора, введенного в ПВХ. Аналогичным образом ведет себя и прочность этих композиций [12]. Эти аномалии связывали с

усилением эффективности межмолекулярного взаимодействия [5, 6] в стеклообразном состоянии.

Заметим, что результаты работ [5, 6] находятся в известном противоречии с работами Джексона и Колдуэлла [1—4]. Действительно, Джексон и Колдуэлл считают, что возрастание модуля упругости и прочности с увеличением концентрации пластификатора возможно лишь при введении в жесткоцепной полярный полимер полярного пластификатора, который должен иметь жесткую структуру и содержать, по крайней мере, не менее двух несопряженных циклов. Однако в работах [5, 6] эффект антипластификации наблюдали при введении в ПВХ полярного пластификатора с гибкой цепью. Очевидно, что для выяснения механизма «антипластификации» требуются дополнительные исследования. В связи с этим в этой работе мы попытались изучить вязкоупругое поведение поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного полиэфирным пластификатором — дибутиловым эфиром полиэтиленгликольадипината (ПЭА). Для сравнения мы решили изучить влияние на ПВХ такого известного и распространенного пластификатора, как диоктилфталат (ДОФ). Вязкоупругие свойства пластифицированного ПВХ изучали низкочастотным акустическим методом [13] в интервале температур — 150—100°.

Экспериментальная часть

Для исследования был выбран ПВХ марки С-70 с молекулярным весом ~61 000 и плотностью $\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$ при 20°. В качестве пластификаторов использовали ПЭА, имеющий следующее химическое строение:



каторов приведены в работах [14, 15]. Для стабилизации ПВХ применяли стеарат бария и кадмия в соотношении 1 : 1, которые вводили в композицию пластикаты в количестве 3 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ. Пластикат получали на вальцах при 150—160°. Вязкоупругие свойства: динамический модуль Юнга E' , низкочастотная скорость

$$C = \sqrt{\frac{E'}{\rho}}, \text{ где } \rho \text{ — плотность образца, коэффициент механических потерь}$$

$\text{tg } \delta$ измеряли методом вынужденных резонансных изгибных колебаний консольно закрепленного образца [13]. Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания. Образцы представляли собой полоски длиной 31 мм и шириной 5 мм, вырезанные из пленок толщиной 0,7 мм. Все измерения были проведены на низкочастотном акустическом спектрометре в интервале температур —150—100° и в диапазоне частот 50 Гц — 5 кГц [16]. Спектрометр позволял на одном образце проводить измерения на трех частотах, отличающихся по частоте примерно в 18 раз. Погрешности, связанные с термостатированием образца и измерением температуры, не превышали $\pm 0,5^\circ$. Результаты эксперимента обрабатывались на ЭВМ «Минск-22».

Результаты и их обсуждение

Непластифицированный ПВХ был объектом многих исследований [6, 17, 18]. Результаты наших измерений температурной зависимости вязкоупругих свойств ПВХ (рис. 1) подтверждают данные работы [6]. В отличие от [6] нами были рассчитаны кажущиеся энергии активации основных релаксационных процессов, обнаруженных в непластифицированном ПВХ. В ПВХ мы наблюдали три температурных перехода. Переход при 85° ($U_{\text{акт}} = 164 \text{ ккал/моль}$) обусловлен размораживанием «микроброуновского» движения при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При 57° мы наблюдали еще один температурный переход ($U_{\text{акт}} = 82 \text{ ккал/моль}$), природа которого нам не ясна. В низкотемпературной области при —70° наблюдается третий переход ($U_{\text{акт}} = 20 \text{ ккал/моль}$), который, по-видимому, обусловлен движением атомов хлора. О релаксационных процессах мы судили по изменению температурного коэффици-

ента скорости звука, а также по пикам на кривой $\operatorname{tg} \delta = f(T)$. Каждую энергию активации основных релаксационных процессов определяли по смещению температурных переходов с изменением частоты и рассчитывали по формуле

$$U_{\text{акт}} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad \text{где}$$

T_1 — температура перехода, измеренная на частоте f_1 ; T_2 — температура этого перехода, измеренная на частоте f_2 ; R — универсальная газовая постоянная.

Результаты измерения скорости звука в системе ПВХ — ПЭА представлены на рис. 2, откуда видно, что в большинстве композиций при содержании ПЭА выше 20 вес. ч. на 100 вес. ч ПВХ скорость звука выше, чем в непластифицированном ПВХ. Интересно, что в стеклообразном состоянии, ниже T_c , скорость звука возрастает с увеличением концентрации ПЭА. С другой стороны, в высокоэластическом состоянии с увеличением концентрации пластификатора скорость звука падает. Температура стеклования системы ПВХ — ПЭА, найденная по излому на температурной зависимости скорости звука, уменьшается с увеличением концентрации ПЭА до тех пор, пока ПВХ и ПЭА совместимы (рис. 3). Динамический модуль Юнга этой системы так же аномально зависит от концентрации пластификатора в стеклообразном состоянии, возрастаая с увеличением концентрации пластификатора. Между тем, если сравнивать свойства образцов ПВХ, пластифицированного различным количеством ПЭА, при комнатной температуре, то оказывается, что значения E' такой системы, измеренные при комнатной температуре, убывают с ростом концентрации ПЭА (рис. 4). Такая же зависимость динамического модуля от концентрации пластификатора наблюдается для системы ПВХ — ДОФ. Таким образом, в различных температурных областях наблюдается различная зависимость E' от содержания пластификатора: при температурах, близких к T_c и превышающих ее, E' падает с ростом концентрации пластификатора; при низких температурах $T < T_c$ E' возрастает с концентрацией пластификатора (рис. 4). В последнем случае

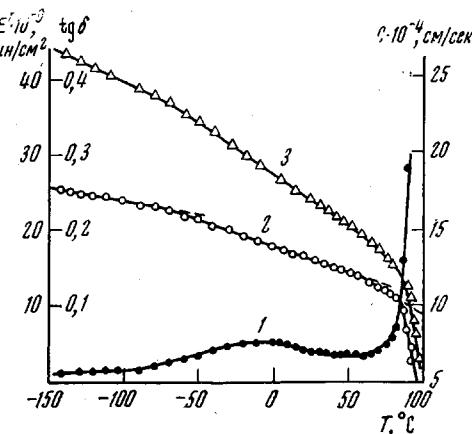


Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (1), скорости звука C (2) и динамического модуля Юнга E' (3) непластифицированного ПВХ

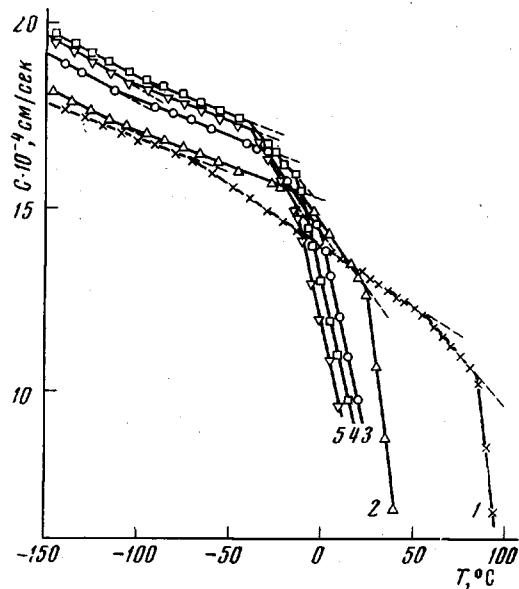


Рис. 2. Температурная зависимость скорости звука в системе ПВХ — ПЭА для непластифицированного ПВХ (1); ПВХ, пластифицированного 20 (2); 30 (3); 40 (4) и 50 вес. ч. ПЭА (5)

пластификатора в стеклообразном состоянии, возрастаая с увеличением концентрации пластификатора. Между тем, если сравнивать свойства образцов ПВХ, пластифицированного различным количеством ПЭА, при комнатной температуре, то оказывается, что значения E' такой системы, измеренные при комнатной температуре, убывают с ростом концентрации ПЭА (рис. 4). Такая же зависимость динамического модуля от концентрации пластификатора наблюдается для системы ПВХ — ДОФ. Таким образом, в различных температурных областях наблюдается различная зависимость E' от содержания пластификатора: при температурах, близких к T_c и превышающих ее, E' падает с ростом концентрации пластификатора; при низких температурах $T < T_c$ E' возрастает с концентрацией пластификатора (рис. 4). В последнем случае

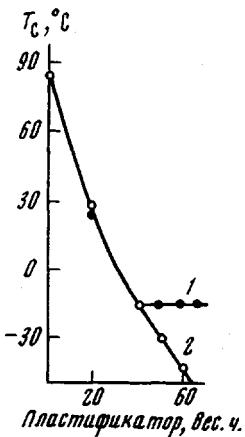


Рис. 3

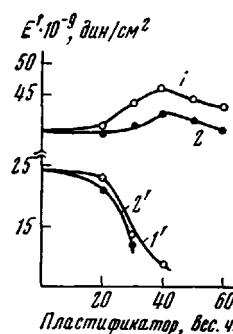


Рис. 4

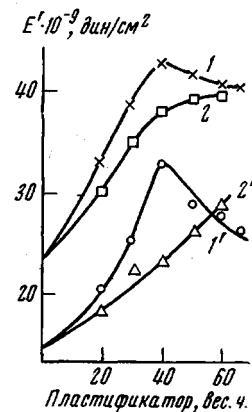


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования композиций ПВХ от содержания пластификатора: 1 — ПВХ — ПЭА, 2 — ПВХ — ДОФ

Рис. 4. Зависимость динамического модуля Юнга композиций систем ПВХ — ПЭА (1, 1') и ПВХ — ДОФ (2, 2'), измеренного при 20° (1', 2') и -100° (1, 2), от содержания пластификатора

Рис. 5. Зависимость динамического модуля Юнга композиций систем ПВХ — ПЭА (1, 1') и ПВХ — ДОФ (2, 2'), измеренного при T_c (1', 2') и $T = T_c - 50^\circ$ (1, 2), от содержания пластификатора

имеет место «аномальная» зависимость динамического модуля от содержания пластификатора, введенного в полимер. Наиболее четко эта зависимость E' от концентрации пластификатора проявляется, если сопоставлять свойства композиций, находящихся в одинаковых физических состояниях: например, сопоставлять значения E' для разных концентраций пластификаторов, измеренные при $T = T_c$ каждой композиции, или же при температурах $T = T_c - T_i$, отстоящих на одинаковый интервал от температуры стеклования каждой композиции. Результаты такого сравнения приведены на рис. 5. При этом E' системы ПВХ — ПЭА в низкотемпературной области возрастает с увеличением количества ПЭА пока не превышен предел совместимости компонентов. При дальнейшем увеличении концентрации ПЭА E' системы ниже T_c начинает уменьшаться с увеличением концентрации пластификатора, оставаясь, однако, выше, чем E' непластифицированного ПВХ. Таким образом, в этой системе существует область инверсии, в которой меняется характер зависимости E' и C от концентрации пластификатора. Аналогичная зависимость E' от концентрации пластификатора наблюдается для системы ПВХ — ДОФ (рис. 5). При температурах, расположенных ниже T_c , E' и C «аномально» зависят от концентрации пластификатора (возрастая с увеличением концентрации ПЭА), при температурах, расположенных выше этой области, наблюдается обычная зависимость E' и C от концентрации (E' и C падают с увеличением ПЭА).

В связи с этим возникает вопрос, является ли ПЭА для ПВХ пластификатором или антипластификатором. Совершенно очевидно, что ПЭА оказывает на ПВХ пластифицирующее действие. Об этом говорит снижение T_c с увеличением концентрации ПЭА, что указывает на уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия макромолекул ПВХ при $T > T_c$.

Об этом же говорит и уменьшение энергии активации релаксационного процесса, связанного с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние, которое наблюдалось нами при исследовании этой системы.

С другой стороны, если следовать классификации Джексона и Колдуэлла, то ПЭА следует отнести к антипластификаторам, так как ниже T_c добавка ПЭА в ПВХ приводит к росту E' и C .

Робисон и Фаучер [7, 8] указывают, что одним из отличительных признаков «антипластификаторов» является их способность уменьшать (или полностью подавлять) молекулярную подвижность, связанную со вторичным релаксационным процессом в стеклообразном состоянии. На рис. 6 представлена температурная зависимость $\text{tg } \delta$ в системе ПВХ — ПЭА. Видно, что механические потери в стеклообразном состоянии даже у слабо пластифицированного ПВХ значительно ниже, чем у непластифицированного ПВХ. Таким образом, и этот критерий как будто бы указывает на то, что ПЭА является антипластификатором. Для того чтобы выяснить этот вопрос, мы исследовали вязкоупругое поведение ПВХ, пластифициированного таким классическим пластификатором, как ДОФ. Так же как и в системе ПВХ — ПЭА, скорость звука и динамический модуль в системе ПВХ — ДОФ ниже области инверсии возрастает с увеличением концентрации пластификатора (рис. 7 и 5). Интересно, что в работе [19], где система ПВХ — ДОФ изучалась акустическим методом на более высокой частоте (10^6 гц), эффект возрастания скорости звука с ростом концентрации пластификатора не наблюдался. Данные работы [19] находятся в противоречии с результатами и других исследователей [20, 21], которые отмечали возрастание динамического модуля (по сравнению с E' непластифицированного ПВХ) при небольших (6—10%) концентрациях ДОФ.

Сравнение приведенных выше экспериментальных данных позволяет высказать следующие соображения о пластифицирующем и антипластифицирующем действии полярных пластификаторов, введенных в жесткоцепной полярный полимер. По-видимому, полярный пластификатор, введенный в жесткоцепной полярный полимер, оказывает на последний различное воздействие в зависимости от того, в каком физическом состоянии находится система полимер — пластификатор. Если пластифицированный

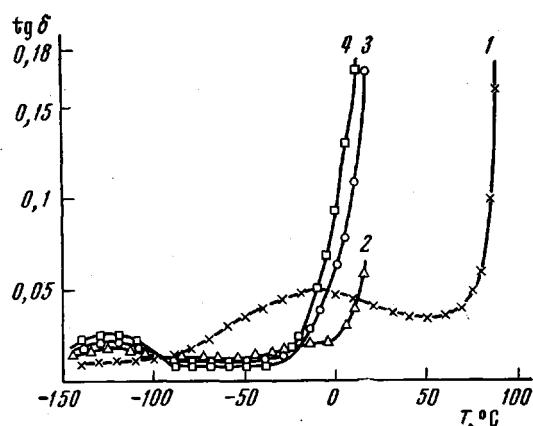


Рис. 6. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ в системе ПВХ — ПЭА:
1 — непластифицированный ПВХ; 2 — ПВХ + 20 вес. ч. ПЭА; 3 — ПВХ + 30 вес. ч. ПЭА; 4 — ПВХ + 40 вес. ч. ПЭА

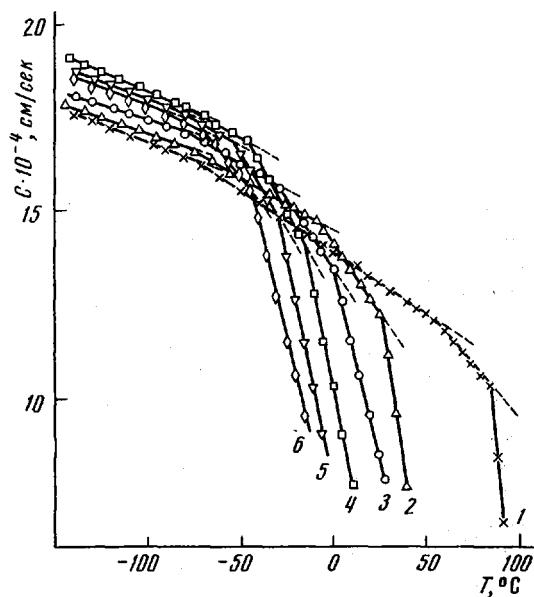


Рис. 7. Температурная зависимость скорости звука в системе ПВХ — ДОФ: непластифицированный ПВХ (1); ПВХ, пластифицированный 20 (2); 30 (3); 40 (4); 50 (5) и 60 вес. ч. ДОФ (6)

частоте (10^6 гц), эффект возрастания скорости звука с ростом концентрации пластификатора не наблюдался. Данные работы [19] находятся в противоречии с результатами и других исследователей [20, 21], которые отмечали возрастание динамического модуля (по сравнению с E' непластифицированного ПВХ) при небольших (6—10%) концентрациях ДОФ.

Сравнение приведенных выше экспериментальных данных позволяет высказать следующие соображения о пластифицирующем и антипластифицирующем действии полярных пластификаторов, введенных в жесткоцепной полярный полимер. По-видимому, полярный пластификатор, введенный в жесткоцепной полярный полимер, оказывает на последний различное воздействие в зависимости от того, в каком физическом состоянии находится система полимер — пластификатор. Если пластифицированный

полимер находится в высокоэластическом состоянии, где подвижность элементов макромолекул достаточно высока, а межмолекулярное взаимодействие между элементами соседних цепей заметно ослаблено, то молекулы пластификатора экранируют полярные группы полимера, уменьшая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия соседних цепей. Это приводит к уменьшению E' и C в высокоэластическом состоянии с ростом концентрации пластификатора. Если же система полярный полимер — полярный пластификатор находится в стеклообразном состоянии, то увеличение концентрации пластификатора может приводить к увеличению эффективности межмолекулярного взаимодействия. Известно, что увеличение эффективности межмолекулярного взаимодействия соседних цепей при переходе из высокоэластического в стеклообразное состояние связано, с одной стороны, с уменьшением свободного объема полимера ниже T_c и с возникновением зависящих от температуры связей нехимического характера между соседними цепями [22]. С другой стороны, при переходе в стеклообразное состояние элементы макромолекул сами по себе приобретают большую жесткость и имеют тенденцию к более упорядоченному расположению каждой отдельной цепи или ее элементов [23]. Естественно, что при увеличении концентрации пластификатора в полимере, находящемся в высокоэластическом состоянии, возрастает молекулярная подвижность цепей, а это способствует тому, что при переходе в стеклообразное состояние цепи будут расположены более упорядочено. Это связано с тем, что при понижении температуры ниже T_c в полимере обычно фиксируется неравновесная структура, так как время релаксации, необходимое для перехода полимера в равновесное состояние, соответствующее новой, более низкой температуре, достаточно велико и обычно превышает время перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние. Введение (или увеличение концентрации) пластификатора резко уменьшает время релаксации и тем самым способствует более упорядоченному расположению цепей в стеклообразном состоянии. Таким образом, увеличение концентрации полярного пластификатора в полярном полимере приводит к тому, что в стеклообразном состоянии эффективность межмолекулярного взаимодействия должна возрастать, а это должно приводить к возрастанию динамического модуля упругости, скорости звука и в некоторых случаях прочности. С другой стороны, усиление межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии будет приводить к демпфированию молекулярного движения ниже T_c , а следовательно, к уменьшению высоты вторичных релаксационных максимумов потерь ($\text{tg } \delta$). Можно ожидать, что ниже T_c в пластифицированном полимере спонтанно возникают области, в которых полимер и пластификатор расположены упорядоченно. Каждая такая область состоит из чередующихся элементов макромолекул и расположенных между ними молекул пластификатора. Так как взаимодействие между полимерными цепями и молекулами пластификатора является более сильным, чем взаимодействие между соседними молекулами полимера (к тому же часто расположеными неупорядоченно), то энергия межмолекулярного взаимодействия внутри такой области может превышать энергию межмолекулярного взаимодействия в непластифицированном полимере. При увеличении концентрации пластификатора в полимере могут увеличиваться как размеры таких областей, так и общее число их. Очевидно, что для каждой пары полярный полимер — полярный пластификатор при данной температуре существует предельно возможная объемная доля таких областей. Этой доле упорядоченных областей будет соответствовать вполне определенная концентрация пластификатора. Если содержание пластификатора в полимере превышает величину предельной концентрации, то пластификатор не будет уже приводить к дальнейшему упорядочению полимерных цепей и не будет уже более или менее равномерно распределен по объему полимера. Избыточная масса пластификатора будет образовывать области, состоящие целиком из молекул пластификатора.

ра, что приведет к расслоению системы и к ухудшению ее физико-механических свойств. В связи с этим становится понятным, что возрастание E' и C , которые мы наблюдали ниже T_c в системах ПВХ — ПЭА, ПВХ — ДОФ, при увеличении концентрации пластификаторов имеет лишь место до тех пор, пока компоненты в системе полимер — пластификатор совместимы. Обычно под пластификацией понимают ослабление энергии межмолекулярного взаимодействия в полимере при введении пластификатора, не взаимодействующего с ним химически. Макроскопическим проявлением этого является снижение температуры стеклования. Очевидно, что в свете последних работ [1—8] должен быть уточнен сам термин «пластификация». Правильнее под пластификацией понимать ослабление энергии межмолекулярного взаимодействия в полимере при введении в него пластификатора, если система полимер — пластификатор находится в высокоЭластическом состоянии. Это уточнение является весьма существенным, так как очевидно [1—8], что в стеклообразном состоянии энергия межмолекулярного взаимодействия в системе полимер — пластификатор может быть выше, чем в непластифицированном полимере.

Таким образом, представления Джексона и Колдуэлла об «антипластификации» и «антипластификаторах» ошибочны. На самом деле один и тот же полярный пластификатор, будучи введен в жесткоцепной полярный полимер, будет приводить к ослаблению энергии межмолекулярного взаимодействия, если система полимер — пластификатор находится в высокоЭластическом состоянии, и к усилению эффективности межмолекулярного взаимодействия, если эта система находится в стеклообразном состоянии. Такой двоякий характер влияния пластификатора на вязкоупругое поведение полимеров может быть аналитически описан в рамках феноменологической теории [13, 24, 25].

Если предположить, что плотность спектра времен запаздывания в пластифицированном полимере $L(\tau)$ можно представить в виде линейной суперпозиции плотности спектров времен запаздывания в непластифицированном полимере $L_2(\tau)$ и предельно пластифицированном полимере $L_1(\tau)$ [13, 24, 25], то выражение для E' пластифицированного полимера может быть представлено [13, 24, 25] в виде

$$\frac{1}{E'} = \xi \frac{1}{E'_1} + (1 - \xi) \frac{1}{E'_2}, \quad (1)$$

где E'_1 — динамический модуль Юнга предельно пластифицированного и E'_2 — непластифицированного полимера; ξ — относительная концентрация пластификатора $\xi = k / k_{\max}$, где k — содержание пластификатора в полимере; k_{\max} — максимально допустимое содержание пластификатора, при котором он еще совместим с полимером. Очевидно, что ξ может изменяться от 0 (непластифицированный полимер) до 1 (полимер, содержащий максимальное количество пластификатора). При этом предполагается, что

$$\frac{1}{E'_i} = \frac{1}{E_{iq}} + \int_0^\infty \frac{L_i(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2)$$

где ω — частота звуковых колебаний, τ — время запаздывания, E_{iq} — «статический», независящий от частоты модуль упругости.

Анализ формулы (1) показывает, что характер зависимости динамического модуля E' от концентрации пластификатора ξ может быть различным в зависимости от соотношения величин E'_1 и E'_2 .

Если $E'_2 > E'_1$, то из формулы (1) следует, что в этом случае E' будет убывать с ростом концентрации пластификатора. Очевидно, что это условие будет выполняться в области высокоЭластического состояния, когда динамический модуль предельно пластифицированного полимера E'_1 зна-

чительно меньше, чем динамический модуль непластифицированного полимера E_2' .

Из формулы (1) следует, что возможна и другая зависимость динамического модуля композиции от концентрации пластификатора. Действительно, если $E_1' > E_2'$, то основной вклад в величину $1/E'$ будет вносить второй член формулы (1), и следовательно, E' будет возрастать с увеличением концентрации пластификатора ζ . Можно ожидать, что E_1' будет превышать величину E_2' в области стеклообразного состояния вследствие повышения эффективности межмолекулярного взаимодействия в системе полимер — пластификатор ниже T_c . Такое «аномальное» возрастание динамического модуля при увеличении концентрации пластификатора и наблюдалось в ряде работ [5—8] ниже T_c . Можно показать, что в этом случае $\tan \delta$ определяется в основном величиной

$$(1 - \zeta) \int_0^{\infty} \frac{L_2(\tau) \omega \tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3)$$

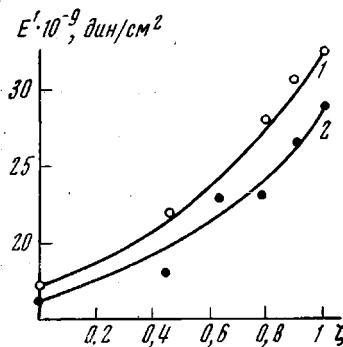


Рис. 8. Сравнение расчетных значений (линии) и экспериментальных значений (точки) динамического модуля Юнга композиций системы ПВХ — ДОФ при температурах $T = T_c - 10^\circ$ (1) и T_c (2) при различных значениях относительной концентрации

которая уменьшается с возрастанием концентрации пластификатора. Такое уменьшение максимума, соответствующего вторичному релаксационному процессу при увеличении концентрации пластификатора, и наблюдалось нами в системах ПВХ — ДОФ, ПВХ — ПЭА ниже T_c , а также наблюдалось в работах [7, 8].

Выражение (1) может быть использовано для количественных расчетов. Однако, для того чтобы такие расчеты были корректны, необходимо сравнивать вязкоупругие параметры полимеров, находящихся в одинаковых физических состояниях. Одним из вариантов такого подхода является сравнение величин E' , измеренных при T_c .

Для проверки формулы (1) мы использовали результаты наших измерений в системе ПВХ — ДОФ при T_c каждой композиции и при $T = T_c - 10^\circ$. Экспериментальные значения E_2' для T_c и $T = T_c - 10^\circ$ соответственно равны $15,9 \cdot 10^9$ и $17,4 \cdot 10^9$ дин/см². Как видно из рис. 8, наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных по формуле (7) и экспериментально найденных значений E' для системы ПВХ — ДОФ при T_c и $T = T_c - 10^\circ$ каждой композиции. Так как система ПВХ — ДОФ была изучена нами до концентраций 60 вес. ч. ДОФ на 100 вес. ч. ПВХ, что ниже предела совместимости для этой системы, то в качестве E_1' был выбран модуль упругости образца, имевшего в наших опытах наибольшую концентрацию пластификатора.

Авторы весьма признательны А. А. Тагер за ценные советы и интерес к работе.

Выводы

- Низкочастотным акустическим методом изучены вязкоупругие свойства систем поливинилхлорид — диоктилфталат и поливинилхлорид — полиэтиленгликольадипинат в интервале температур от -150 до 100° и показано, что в обоих системах наблюдается область инверсии, в которой меняется характер зависимости вязкоупругих свойств от концентрации пластификатора. В стеклообразном состоянии скорость звука с увеличением концентрации пластификатора возрастает, в высокоэластическом состоянии — падает. Показано, что аномальное возрастание скорости зву-

ка и динамического модуля ниже T_c может быть теоретически объяснено и рассчитано.

2. Высказано предположение о молекулярном механизме «антипластификации» и показано, что она обусловлена специфическим воздействием пластификатора на полимер в стеклообразном состоянии.

Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
9 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, Advances Chem., 48, 185, 1965.
2. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, Industr. Engng Chem. Product Res. and Development, 2, 246, 1963.
3. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, J. Appl. Polymer Sci., 11, 211, 1967.
4. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, J. Appl. Polymer Sci., 11, 227, 1967.
5. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., Б10, 149, 1968.
6. И. И. Перепечко, Л. А. Трепелкова, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина, Высокомолек. соед., Б10, 507, 1968.
7. L. M. Robeson, J. A. Faucher, J. Polymer Sci., B7, 35, 1969.
8. L. M. Robeson, Polymer Engng Sci., 9, 227, 1969.
9. З. Г. Иванова, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, 11, 1348, 1938.
10. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Ж. прикл. химии, 35, 1145, 1962.
11. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, изд-во «Мир», 1968, стр. 15.
12. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Пласт. массы, 1970, № 2, 40.
13. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Л. А. Ушаков, А. Я. Светов, В. А. Гречишник, Пласт. массы, 1970, № 8, 43.
14. Р. С. Барштейн, Г. С. Ермолов, Пласт. массы, 1970, № 10, 47.
15. М. А. Натов, Т. С. Ганчева, Высокомолек. соед., А12, 273, 1970.
16. Н. П. Зорин, А. В. Малютин, А. А. Павлов, И. И. Перепечко, Л. А. Ушаков, Авт. свид. № 282724.
17. G. Pezzin, A. Pagliari, Chimica e industria, 48, 458, 1966.
18. P. Jörgen, R. Bengt, Makromolek. Chem., 133, 251, 1970.
19. Н. В. Каракин, И. Б. Рабинович, В. А. Ульянов, Высокомолек. соед., А11, 2779, 1969.
20. F. Linhardt, Kunststoffe, 53, 48, 1963.
21. K. Posselt, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 233, 104, 1968.
22. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945.
23. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
24. И. И. Перепечко, Акуст. ж., 13, 143, 1967.
25. И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1969, 437.

VISCOELASTIC BEHAVIOR OF PLASTICIZED AND «ANTIPLASTICIZED» POLY(VINYL CHLORIDE)

I. I. Perepechko, L. A. Ushakov, R. S. Barshtein

Summary

An acoustic method has been used for investigation of the viscoelastic behavior of PVC «antiplasticized» with dioctyl phthalate and polyester plasticizer. An increase of the dynamic modulus of elasticity and of the sound velocity in PVC with increasing plasticizer concentration has been observed at temperatures below the glass-transition point. A brief theory of this phenomenon is outlined.