

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 8

УДК 541.64 : 539.3

АНТИПЛАСТИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А.

Исследовано влияние химического строения низкомолекулярных пластификаторов на эффект антипластификации эпоксидных полимеров. Установлено, что показатель антипластификации возрастает с увеличением числа полярных атомов в молекулах добавок и с уменьшением их внутренней подвижности. Снижение свободного объема полимера возрастает с уменьшением собственного объема молекул пластификаторов, а незанятый объем системы зависит как от размера и формы малых молекул, так и их полярности. Показано, что доминирующая роль в эффекте антипластификации принадлежит не снижению незанятого объема, а образованию физических связей типа полимер — пластификатор — полимер в результате сольватационного механизма взаимодействия компонентов.

Обратимый эффект молекулярной пластификации полимеров, проявляющийся в стеклообразной области как положительный избыток механических и других свойств системы полимер — пластификатор и получивший название «антипластификация» [1—4], заставляет по-иному оценивать эффективность действия низкомолекулярных добавок на полимеры. Традиционно пластификация символизирует снижение температуры стеклования и текучести, повышение деформационной способности полимера [5]. Для жестких конструкционных полимеров выигрыш в технологических показателях при пластификации оборачивается ухудшением механических свойств материала в эксплуатационных условиях. Поэтому антипластификация таких полимеров может рассматриваться как весьма эффективный способ их модификации, сочетающий уменьшение вязкости и температурного предела при переработке со значительным увеличением основных конструкционных показателей в конечном материале или изделии. В связи с этим при оценке эффективности пластификаторов в таких системах следует исходить из их антипластифицирующего действия на полимер и зависимости этого эффекта от химического строения низкомолекулярного компонента системы.

Антипластификация эпоксидных сетчатых полимеров, обнаруженная впервые нами [6—8], представляет собой практический интерес, поскольку они используются в технике как связующие в конструкционных материалах, в kleях и защитных покрытиях. Несмотря на то, что пластификаторы вводятся в эпоксидный полимер до формирования его молекулярной сетки (путем растворения в исходном олигомере) и потому играют более существенную структурообразующую роль и, несмотря на различие в структуре сетчатых и линейных полимеров, эффекты их антипластификации аналогичны. Общие закономерности изменения свойств при этом позволяют надеяться на единый механизм антипластификации, относительно которого до сих пор не существует определенного мнения.

Известные гипотезы антипластификации представляют собой попытки объяснить ее механизм каким-либо одним из эффектов: повышением степени упорядоченности (в частности, кристалличности) полимерных цепей [9]; уменьшением свободного объема полимера, заполняемого малыми мо-

лекулами пластификатора [4]; повышением эффективности межмолекулярного взаимодействия [10]; подавлением вторичных релаксационных переходов (β -релаксация) [2]. Все они оказываются малоприемлемыми, поскольку отражают лишь отдельные стороны этого явления, а не всю их совокупность. В частности, они не учитывают изменений в структуре и свойствах самого пластификатора. Анализ работ, посвященных антипластификации [1–4, 9–12], позволяет заключить что, во-первых, поскольку она проявляется в полимерах, содержащих до 30–40% хорошо растворимых в них пластификаторов, то не может быть сведена к известному эффекту «малых добавок», которые, повышая подвижность полимерных цепей, стимулируют процесс их более плотной упаковки и переход системы в более равновесное состояние, т. е. к тому случаю, который удачно назван Френкелем «ложной антипластификацией» [12], и, во-вторых, антипластификацию, по-видимому, следует рассматривать не как аномальное явление, а как результат наложения нескольких эффектов молекулярной пластификации полярных полимеров, обусловленного благоприятным сочетанием химического строения пластификатора и полимерной матрицы, а именно полярности, размера и формы малых молекул и звеньев полимерных цепей [13].

В данной работе исследовано влияние химического строения пластификаторов и растворителей, введенных в эпоксидный полимер, на эффект антипластификации и сделана попытка выделить основные факторы этого явления и высказать мнение о его механизме.

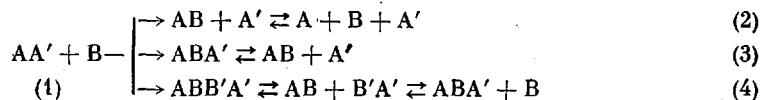
В качестве объекта исследования был выбран эпоксиаминный сетчатый полимер, получаемый путем отверждения эпоксидианового олигомера ЭД-20 4,4'-диамино-дифенилметаном. Модифицирующими добавителями, которые растворяли в олигомере перед его отверждением, служили дифенил и его галогенированные: дихлордифенил, трихлордифенил, пентахлордифенил и дигромдифенил, а также четыреххлористый углерод, хлороформ, оксиддифенил, трикрезилфосфат и дигидрофталат. Методика приготовления образцов описана в работе [13].

Исследование молекулярной подвижности проводили импульсным методом ЯМР, определяя время ядерной магнитной спин-спиновой релаксации T_2 (методика измерений описана в работе [13]), а также ЯМР широких линий [14]. Дилатометрические измерения проводили по аналогии с методикой [13], плотность определяли методом гидростатического взвешивания образцов в этиловом спирте. Механические испытания проводили по соответствующим ГОСТам.

Ранее нами было установлено [13], что механические свойства эпоксидного полимера, содержащего хлорированные дифенилы, описываются экстремальными кривыми при линейном снижении T_c . Наблюдается также положительное отклонение плотности системы от аддитивных значений, снижение коэффициента диффузии воды в пластифицированный полимер [15]. Наибольший эффект антипластификации дает пентахлордифенил, в то время как дигидрофталат и другие типичные пластификаторы (алкилфталаты) снижают механические показатели эпоксидного полимера [16]. Путем сравнения свойств образцов, из которых длительным экстрагированием был удален пластификатор, нами установлено, что разные добавки при равном мольном содержании практически в равной степени изменяют сетчатую структуру эпоксидного полимера, повышая ее микрогетерогенность. Поэтому различия в свойствах стеклообразного пластифицированного полимера, зависящие от химического строения добавок, могут, очевидно, определяться изменением густоты эффективной сетки физических связей в системе и плотности молекулярной упаковки ее компонентов.

Из сольватационного механизма взаимодействия полимеров с пластификатором следует, что хороший пластификатор, обладая дифильными молекулами, блокирует активные центры полимерных цепей, выключая их из взаимодействия друг с другом. Неполярные гибкие звенья молекул пластификатора (B) играют при этом экранирующую роль. В результате снижается прочность, модуль упругости и T_c . Динамическое равновесие про-

цесса сольватации и десольватации в пластифицированной системе может быть отражено схемой (1), (2)



Маклаковым показано [17], что сольваты не мономолекулярны, а содержат множество мультислоев, подвижность молекул пластификатора в которых убывает по мере приближения к полимерной цепи (т. е. с уменьшением концентрации пластификатора) и с понижением температуры. При $T < T_c$ сольваты можно считать квазистатическими.

Очевидно, если молекулы пластификатора не дифильны, а содержат несколько разнонаправленных полярных групп (или атомов), то экранирующие оболочки в сольватах отсутствуют, и пластификатор способен к одновременному взаимодействию с полимерными цепями, которые он разобщает. Реализуется вероятность возникновения тройных сольватных комплексов ABA' — полимер — пластификатор — полимер [3] (схема (1) \rightarrow (3)), прочность связи в которых выше связей полимер — полимер — AA' . Это приводит к росту жесткости и прочности системы, обусловливая эффект антипластификации. С ростом концентрации пластификатора (схема (1) \rightarrow (4)) и повышением температуры равновесие сдвигается вправо и эффект антипластификации убывает. Подобной модели отвечают экспериментальные результаты.

Как следует из рис. 1, увеличение числа атомов хлора в молекулах дифенила повышает эффект антипластификации, что, очевидно, можно объяснить возрастанием числа связей между Cl и полярными группами полимера, в частности слабых водородных связей $\text{OH} \dots \text{Cl}$ и образованием сольватов типа ABA' . Характерно, что меньшая энергия связи $\text{Br} \dots \text{HO}$ [18] по сравнению с энергией связи $\text{Cl} \dots \text{HO}$ обусловливает меньший эффект в случае дигромдифенила. Исходя из схемы сольватации (1), (2), наличие гибких алифатических цепей в молекуле дигидрофталата не позволяет ему проявить антипластифицирующее действие при данной температуре. Рост внутренней подвижности молекул производных дифенила за счет увеличения длины «мостика» между ядрами в ряду: дифенил (1,48 Å), дифенилметан (2,96 Å), дифенилэтилен (3,50 Å) и дифенилэтан (3,67 Å) соответственно снижает величину эффекта (рис. 2). Полярность и большая жесткость «мостика» в азобензоле повышает антипластифицирующее действие.

Наличие двух и более ароматических ядер в молекуле пластификатора не является обязательным условием их антипластифицирующего действия, как это считали Джексон и Колдуэлл [1]. Известный растворитель CCl_4 , молекулы которого сочетают малый собственный объем $V_v = 52 \text{ см}^3/\text{моль}$ (у пентахлордифенила $V_v = 140 \text{ см}^3/\text{моль}$) с большим относительным числом атомов хлора, размещенных в углах тетраэдрической молекулы, проявляют значительный эффект антипластификации при 10–12 мол. %.

Таким образом, необходимыми признаками антипластифицирующего действия разбавителей являются жесткость и полярность молекул. Если взять за показатель антипластификации K_A — относительный прирост механических свойств в экстремальной точке, то зависимость K_A от числа атомов хлора в молекулах разбавителей оказывается линейной, причем значения для CCl_4 располагаются между трихлордифенилом и пентахлордифенилом (рис. 3). Очевидно, рост числа полярных атомов повышает вероятность участия молекул пластификатора в одновременном взаимодействии с полимерными цепями, которые он разделяет, что равносильно повышению густоты сетки физических связей в системе.

Определяющая роль энергетического взаимодействия полимер — пластификатор в данном эффекте делает целесообразной попытку найти кор-

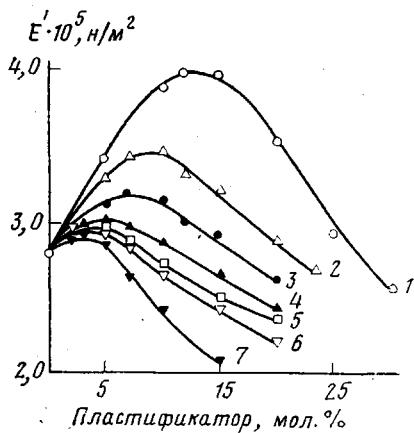


Рис. 1

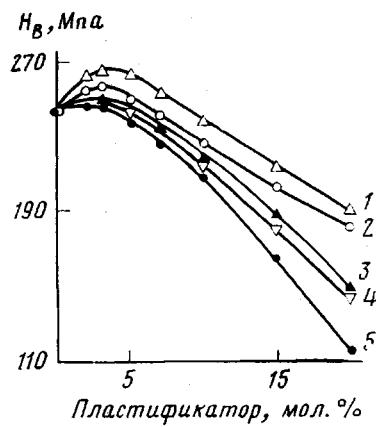


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость динамического модуля упругости E' от содержания пентахлордифенила (1), трихлордифенила (2), дихлордифенила (3), 4,4'-дихлордифенила (4), 4,4'-дибромодифенила (5), дифенила (6) и дибутилфталата (7)

Рис. 2. Влияние содержания азобензола (1), дифенила (2), дифенилметана (3), дифенилэтилена (4) и дифенилэтана (5) на твердость H_B эпоксидного полимера

Рис. 3. Зависимость показателя антипластификации K_A от числа атомов хлора n в молекулах добавок;

$$K_A = \frac{R_{\max} - R_0}{R_0} \cdot 100 \%$$

Рис. 3

реляцию между параметром термодинамического взаимодействия χ_1 и показателем K_A . Однако трудность учета роли водородных связей в энергетической составляющей χ_1 и невозможность расчета вклада отрицательного избытка объема смешения (структурного члена χ_1) не позволяют выявить четкую зависимость между χ_1 и K_A . При расчете $\chi_{\text{в}} = V_1/RT(\delta_1 - \delta_2)^2$ — энタルпийного члена параметра взаимодействия Флори — Хаггинса [19], мы использовали принцип аддитивности групповых и связевых вкладов, вычисляя плотность энергии когезии и вандерваальсовый объем молекул пластификатора и повторяющуюся разветвления сетки полимера [20]. Результаты расчетов даны в таблице.

Вторым фактором, обусловливающим антипластификацию, может быть наблюдаемое снижение удельного объема системы по сравнению с аддитивным значением. Отрицательный объем смешения $\Delta V = \Delta V_{\text{геом}} + \Delta V_{\text{взаим}} + \Delta V_{\text{уп}}$. Первая составляющая — геометрическая, согласно [21], связанная с заполнением свободного объема полимера молекулами пластификатора, зависит от размера и формы его молекул.

Вторая составляющая $\Delta V_{\text{взаим}}$ обусловлена уплотнением малых молекул пластификатора в сольватных слоях и возрастает с увеличением энергии взаимодействия между разнородными молекулами. Кроме того, в пластифицированном полимере при относительно небольшом содержании пластификатора имеет место стимулированная им докристаллизация или «доупорядоченность», вызывающая снижение его объемов $\Delta V_{\text{уп}}$, которая рядом авторов считается основной причиной эффекта антипластификации

Сравнение молекулярных параметров компонентов систем и их взаимодействия с показателем антипластификации

Компоненты системы	V_w , см ³ /моль	δ , (кал/см ²) ^{1/2}	χ_H	K_A . %
Звено полимера	514,0	10,5	—	—
Дифенил	93,8	9,5	0,164	5,4
Дихлордифенил	110,6	10,1	0,032	12,4
Трихлордифенил	120,7	10,2	0,020	16,7
Пентахлордифенил	140,0	10,4	0,001	35,0
CCl ₄	52,0	7,5	0,825	30,0
Дибутилфталат	155,0	9,4	0,352	3,6

[9]. Поскольку объемным изменениям подвергаются и полимерная матрица и взаимодействующий с ней пластификатор, то для общей оценки объема смешения следует определять незанятый (пустой) объем системы V_e [22], который включает в себя ряд составляющих, в том числе объем расширения и свободный объем полимера. Последний определяли по известному соотношению Симхи — Бойера [23] на основе дилатометрических измерений. Было установлено, что константа K_1 , эквивалентная значению относительного свободного объема полимера при T_c , при введении всех пластификаторов снижается, причем тем больше, чем меньше вандерваальсовский объем молекул добавок, указанный ниже в скобках (см³/моль): дифенил (93,8); дихлордифенил (110); дибромдифенил (115); трихлордифенил (120); пентахлордифенил (140); дибутилфталат (155).

Константа K_1 соответствует объему пустот неупорядоченного полимерного стекла [24] или «замороженным дыркам» молекулярных размеров (иногда его называют геометрическим свободным объемом [25]). Поэтому неудивительна обнаруженная корреляция снижения этого объема с собственными размерами молекул добавки (независимо от их полярности), заполняющих эти пустоты полимера в процессе его формирования. Отсюда следует, что изменение K_1 однозначно характеризует геометрическую составляющую ΔV_{geom} объема смешения полимера с пластификатором.

Концентрационные кривые T_c располагаются в ином порядке: дибутилфталат \leq дифенил $<$ трихлордифенил $<$ пентахлордифенил, т. е. изменение K_1 не соответствует изменению T_c . Дибутилфталат более других снижает T_c , но меньше — свободный объем.

Кроме ΔV_{geom} был определен вклад возможной доупаковки цепей полимера при пластификации путем отжига немодифицированного и пластифицированного эпоксиаминного полимера при температуре выше и ниже T_c на 10°. Обнаружено весьма незначительное увеличение плотности и T_c образцов, которое практически не отражается на других характеристиках, в связи с чем вкладом ΔV_{up} в общее ΔV системы можно пренебречь.

Суммарный незанятый объем систем эпоксидный полимер — пластификатор определяли по формуле: $V_e = V_t - V_w$, где V_t — наблюдаемый объем, вычисляемый из экспериментально найденных значений плотности, а V_w — рассчитанный по принципу аддитивности собственных объемов молекул компонентов системы.

Из концентрационной зависимости V_e (рис. 4) видно, что изменение незанятого объема системы зависит не только от размеров и формы молекул пластификаторов, но и от их полярности. Если громоздкие, имеющие форму неправильного тетраэдра молекулы трикрезилфосфата ($V_w = 154$ см³/моль) и содержащие гибкие алифатические звенья молекулы дибутилфталата ($V_w = 155$ см³/моль) при введении в полимер увеличивают незанятый объем, то полярные производные дифенила, объем молекул которых лишь немногим меньше, чем у трикрезилфосфата и дибутилфталата, резко снижают V_e системы уже при сравнительно небольших концентрациях. Дифенил и особенно оксилифенил ($V_w = 97,2$ см³/моль) интен-

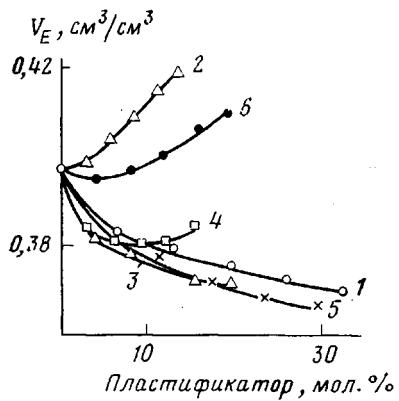


Рис. 4

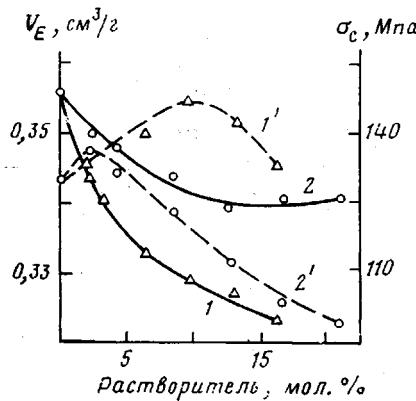


Рис. 5

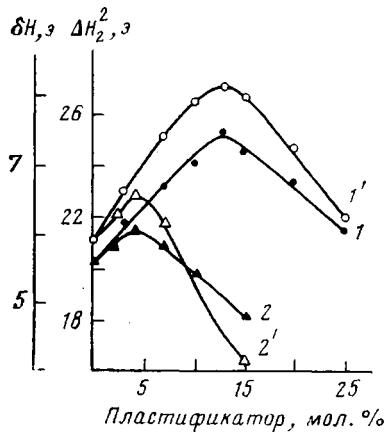


Рис. 6

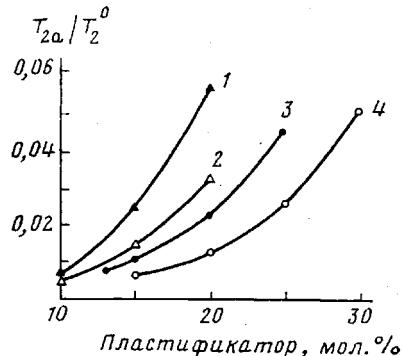


Рис. 7

Рис. 4. Зависимость незанятого объема V_E от содержания дифенила (1), трихлордифенила (2), трихлордифенила (3), пентахлордифенила (4), оксидифенила (5) и дибутилфталата (6)

Рис. 5. Зависимость σ_c (1', 2') и незанятого объема V_E (1, 2) от содержания CCl_4 (1, 1') и $CHCl_3$ (2, 2')

Рис. 6. Зависимость ширины линий поглощения ЯМР δH (1, 2) и второго момента ΔH_2^2 (1', 2') от содержания в эпоксидном полимере пентахлордифенила (1, 1') и дибутилфталата (2, 2')

Рис. 7. Зависимость $T_{2\alpha}/T_2^0$ пластификаторов от их содержания в эпоксидном полимере: 1 – дибутилфталат, 2 – дихлордифенил, 3 – трихлордифенил, 4 – пентахлордифенил; $T=150^\circ$

сивно уменьшают незанятый объем и при содержаниях более 30 мол. %. Из этих данных следует, что в уменьшение незанятого объема системы вносит вклад не только заполнение свободного объема полимера молекулами пластификатора ΔV_{geom} , но и уплотнение их в сольватных слоях $\Delta V_{\text{взаим}}$. При этом роль второго фактора сильно возрастает с увеличением числа полярности пластификатора. Поэтому оксидифенил и трихлордифенил, несмотря на больший объем молекул ($120,7$ и $97,2 \text{ см}^3/\text{моль}$) сильнее снижают общий объем, чем неполярный дифенил.

Таким образом, отрицательный избыток объема смешения системы за счет заполнения свободного объема полимера малыми молекулами пластификатора является необходимым, но недостаточным условием антипластификации. Например, дифенил и оксидифенил проявляют слабое анти-

пластифицирующее действие, хотя гораздо больше снижают незанятый объем, чем пентахлордифенил. Вполне очевидно, что доминирующую роль в этом эффекте принадлежит энергетическому взаимодействию пластификатора, которое приводит не только к повышению густоты эффективной сетки физических связей в системе, но и к большому значению $\Delta V_{\text{взаим}}$. Подтверждением этого вывода служат концентрационные зависимости незанятого объема V_e и прочности эпоксидного полимера, содержащего CCl_4 и CHCl_3 , (рис. 5). CCl_4 , хотя и имеет больший объем молекул, чем хлорформ (86,3 и 68,7 Å³ соответственно), однако благодаря большему числу атомов хлора и их разнонаправленному расположению в молекуле он более склонен к образованию комплексов АВА' и сильнее уплотнен в сольватных слоях. Поэтому общее снижение незанятого объема V_e и рост прочности при введении CCl_4 выше.

Заполнение пустот свободного объема стеклообразного полимера молекулами пластификатора вызывает закономерное ограничение молекулярной подвижности первого ниже T_c , что проявляется в подавлении низкотемпературной β-релаксации (механической и диэлектрической) при введении пластификаторов. Однако это вырождение низкотемпературного перехода происходит как в случае пентахлордифенила, так и дигидрофталата, т. е. этот факт не является специфическим признаком и тем более причиной эффекта антипластификации, как это считают некоторые авторы [26].

Гораздо более важным обстоятельством является ограничение молекулярной подвижности самого пластификатора вследствие уплотнения и ориентации его молекул при сольватации. При $T < T_c$ это изменение структуры и свойств второго компонента вносит большой вклад и в свойства всей системы, так как количество сольватированных молекул и «время жизни» сольватов возрастает. Двухкомпонентность в спектрах ЯМР широких линий проявляется при содержании пентахлордифенила более 7 мол.%, а дигидрофталата – более 3 мол.%, что свидетельствует о большем ограничении молекулярной подвижности первого. Измерение ширины линий поглощения ЯМР δH и момента второго порядка ΔH_2^2 (рис. 6) обнаружило экстремальную зависимость этих параметров от содержания в полимере дигидрофталата и пентахлордифенила. Судя по максимумам на кривых δH и ΔH_2^2 в случае пентахлордифенила ограничение молекулярной подвижности системы гораздо больше, чем при дигидрофталате, и происходит при больших концентрациях (~12 мол.%). Эти результаты коррелируют с изменением механических показателей, отражающих эффект антипластификации.

Для оценки степени взаимодействия пластификатора с полимером предложена [27] безразмерная величина T_{2a}/T_2^0 – отношение времен спин-спиновой релаксации сольватированного пластификатора и свободного («чистого»). Как видно из концентрационных зависимостей T_{2a}/T_2^0 (рис. 7), сильная заторможенность молекул всех пластификаторов (пентахлордифенил, трихлордифенил, дихлордифенил, дигидрофталат) при малых концентрациях снижается с увеличением их содержания. При этом порядок расположения кривых указывает на повышение степени взаимодействия пластификатора с полимером в ряду дигидрофталат → дихлордифенил → → трихлордифенил → пентахлордифенил, что соответствует величине их антипластифицирующего действия. Таким образом, и в ограничении молекулярной подвижности сольватированного пластификатора главная роль принадлежит энергетическому фактору взаимодействия.

Механизм антипластификации эпоксидных полимеров, очевидно, заключается в повышении густоты сетки физических и главным образом водородных связей в системе благодаря образованию тройных сольватных комплексов полимер – пластификатор – полимер, компенсирующих деградирующую роль снижения плотности молекулярной сетки полимера при его разбавлении, и в снижении незанятого объема, т. е. повышении

плотности молекулярной упаковки всей системы благодаря заполнению свободного объема стеклообразного полимера малыми молекулами пластификатора (растворителя) и уплотнению молекул пластификатора в сольватированных слоях. Стимулированная пластификатором «доупаковка» полимера в этом эффекте мало значительна.

Таким образом, антипластификация является результатом обоюдного изменения структуры и свойств полимерной матрицы и пластификатора, связанных с их уплотнением и ограничением молекулярной подвижности, что приводит к положительным избыточным значениям механических и других физических свойств системы, составляющих сам эффект антипластификации.

В заключение следует отметить, что эффект антипластификации может проявляться в любых системах поллярный полимер — поллярный пластификатор (или растворитель) и в этом смысле должен рассматриваться как общая закономерность молекулярной пластификации. Однако соответствующая концентрация добавки, температура проявления эффекта и сама его величина определяются химическим строением низкомолекулярного компонента. Большое число поллярных атомов и групп, жесткость и компактность молекул пластификатора — вот основные признаки химического строения, обусловливающие высокий эффект антипластификации.

Авторы выражают глубокую благодарность В. С. Минкину за помощь в измерениях и обсуждении результатов.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
12 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, Advanced Chem. Ser., 48, 185, 1965.
2. L. M. Robeson, Polymer Engng. Sci., 9, 277, 1969.
3. L. Makaruk, Polymer, 19, 113, 1974.
4. N. Hata, R. Yamauchi, I. Kitanatani, J. Appl. Polymer Sci., 17, 2173, 1973.
5. П. В. Козлов, А. В. Ефимов, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 627.
6. В. Г. Хозин, Кандидатская диссертация, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1969.
7. В. Г. Хозин, В. А. Воскресенский, Изв. вузов, Строительство и архитектура, 1972, № 11, 102.
8. В. Г. Хозин, Р. М. Султанбаев, Н. С. Прохорова, Механика полимеров, 1975, 218.
9. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, стр. 207.
10. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 128.
11. А. В. Ефимов, П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 230, 639, 1976.
12. S. Ja. Frenkel, Pure Appl. Chem., 38, 117, 1974.
13. В. Г. Хозин, А. Г. Фаррахов, В. А. Чистяков, В. П. Прокопьев, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., A18, 2293, 1976.
14. В. С. Минкин, Кандидатская диссертация, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1975.
15. В. Г. Хозин, А. А. Полянский, А. Г. Фаррахов, А. А. Липатов, В. А. Воскресенский, Коллоидн. ж., 38, 621, 1976.
16. И. М. Гурман, Л. А. Гриневская, Н. С. Гриневич, Т. С. Храмова, А. С. Фрейдин, А. Б. Шолохова, Г. С. Брондман, М. С. Акутин, А. И. Шабадаш, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A14, 1803, 1972.
17. А. И. Маклаков, В. С. Дериновский, Б. Ф. Теплов, А. Е. Чалых, Т. А. Серебренникова, В. П. Григорьев, Докл. АН СССР, 211, 379, 1973.
18. В. К. Погорелый, Успехи химии, 46, 602, 1977.
19. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
20. А. А. Аскадский, Успехи химии, 46, 1122, 1977.
21. А. А. Тагер, А. А. Анисеева, Л. В. Адамова, В. М. Андреева, Т. А. Кузьмина, М. В. Цилиноткина, Высокомолек. соед., A13, 654, 1971.
22. A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 411, 1964.
23. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
24. G. Kanig, Kolloid Z. und Z. für Polymere, 190, 1, 1963.
25. Ю. С. Липатов, Успехи химии, 42, 322, 1978.
26. Kinjo Noriyuki, Vinils and Polymer, 13, 18, 1973.
27. Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., 8, 1810, 1966.

THE ANTIPLASTICIZATION OF EPOXY POLYMERS

Khozin V. G., Farrakhov A. G., Voskresensky V. A.

Summary

The effect of the chemical structure of low molecular plasticizers on the antiplasticization of epoxy polymers has been studied. It is found that antiplasticization index increases by increase of a number of polar atoms in the molecules of additives and by decrease of their internal mobility. The decrease of free polymer volume increases with the decrease of the proper volume of plasticizer molecules and an unoccupied volume of the system depends on both the dimension and form of small molecules and their polarity. It is shown that the predominating role in the antiplasticization effect consists not in unoccupied volume decrease, but in the formation of physical bonds of the «polymer — plasticizer — polymer» type, as a result of solvating mechanism of the interaction between components.
