

делах 1–5 вес.% конформация и регулярность упаковки макромолекул полимера приближается к таковым для исходного полимера, в то время как при наполнении полипропилена немодифицированным аэросилом (в тех же пределах наполнения) формируются граничные слои с измененной структурой: регулярность упаковки макромолекул в них понижается. Изменения в упаковке, оцененные по изменениям относительных интенсивностей полос регулярности ПП, достигают 30–35%, для ряда полос порядка ~10%. Эти результаты коррелируют с выполненными ранее работами [8, 9].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G., Corradini P., Peraldo M. Nuovo cimento. 1960, v. 15, suppl. 1, p. 40.
2. Majer J. Chem. průmysl, 1975, v. 25, № 6, p. 311.
3. Кисин Ю. В., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 11, с. 2443.
4. Кособукин В. А. Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, № 2, с. 273.
5. Губанов А. И. Механика полимеров, 1967, № 5, с. 771.
6. Журков С. Н., Веттегренъ Б. И., Корсуков В. Н., Новак И. И. Физика твердого тела, 1969, т. 11, № 2, с. 290.
7. Веттегренъ Б. И., Фриндлянд К. Ю. Оптика и спектроскопия, 1975, т. 38, № 3, с. 521.
8. Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С., Ватаманюк В. И., Новицкий З. Л. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 4, с. 925.
9. Липатов Ю. С., Сусло С. А., Фабуляк Ф. Г. Докл. АН УССР. Серия Б, 1979, № 10, с. 834.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
7.IX.1980

УДК 541.64:539.2

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИКАРБОНАТЕ

*Суворова А. И., Юрьева Л. Д., Егорова Л. Г.*

Исследование взаимодействия компонентов и его влияния на структурообразование в пластифицированных системах важно для понимания специфики их свойств и, в частности, особенностей явления антипластификации, которое имеет большое практическое значение в связи с возможностью повышения прочности и модуля упругости полимера при введении в него значительных количеств пластификатора.

Работы по исследованию межмолекулярного взаимодействия в пластифицированных системах малочисленны [1–3].

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия между пластификаторами и поликарбонатом (ПК) — полимером, способным к кристаллизации. В качестве пластификаторов были выбраны три вещества: пентахлордифенил (ПХД), вызывающий сильный антипластифицирующий эффект в ПК [4], тетрагексилпиромеллитат (ТГП) — полный эфир ароматической тетрафункциональной пиромеллитовой кислоты — и алифатический олигоэфир — дибутилполиизопропиленгликольадипинат (ОЛ).

О взаимодействии между макромолекулами ПК и молекулами пластификаторов судили по ИК- и УФ-спектрам, о структурообразовании в пластифицированных системах — на основании рентгенографических и оптических исследований растворов и студней ПК.

Исследовали ПК на основе дифенилолпропана марки «Лексен» с  $M=35\,000$ , который очищали переосаждением из растворов в хлороформе. Характеристики пластификаторов приведены в таблице.

**Характеристика объектов исследования**

Пласти- фикатор	Формула	<i>M</i>	Плот- ность <i>d</i> · 10 <sup>3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	<i>n</i> <sub>D</sub> <sup>25°</sup>	<i>T<sub>c</sub></i> , К	Отноше- ние мас- сы арома- тических групп к ММ
ТГП		590,0	1,0172	1,4650	226	0,013
ПХД *		326,5	1,5129	1,6336	253	0,456
ОЛ	$C_4H_9OCO(CH_2)_4CO[OCH(CH_3)-CH_2-$ $-OCO(CH_2)_2CO]_nOC_4H_9$	1200,0	1,1140	1,7123	258	0,000

\* Содержание хлора 54,9%.

Пластифицированные системы изучали либо в виде растворов, приготовленных смешением компонентов при нагревании, либо в виде пленок толщиной 5–20·10<sup>-6</sup> м, которые отливали на стеклянную подложку из растворов в хлороформе.

Рентгенографические исследования проводили с помощью флуоресцентного дифрактометра ДР-2,0, используя излучение  $K_{\alpha}$  Со, фильтрованное на железе. Съемку вели на отражение в области углов  $2\theta=5-30^{\circ}$  при длине волн 1,796·10<sup>-10</sup> м.

Оптические свойства пластифицированных систем изучали с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 и нефелометра НФМ, снабженного термостатирующей рубашкой.

ИК-спектры пленок снимали на спектрофотометре UR-20 с призмой NaCl. УФ-спектры растворов изучали с помощью двухлучевого спектрофотометра «Specord UV-VIS», использовав кварцевые кюветы толщиной 2·10<sup>-3</sup> и 5·10<sup>-4</sup> м.

Термомеханические свойства систем изучали на весах Каргина (напряжение на образце 1,57 Па). Модуль эластичности студней определяли по равновесной деформации сжатия.

**Спектроскопические исследования.** ИК-спектры изучали по полосам поглощения C—Cl пластификатора и карбонильных групп полимера только для системы ПК—ПХД. Для растворов ПК в ПХД наблюдали небольшой (2–3 см<sup>-1</sup>) сдвиг полос валентных колебаний групп  $\text{C}\equiv\text{Cl}$  (835 см<sup>-1</sup>) и  $\text{C}=\text{O}$  (1776 см<sup>-1</sup>), свидетельствующий о диполь–дипольном взаимодействии ПК с ПХД. К системам ПК — ОЛ и ПК — ТГП не удалось применить метод ИК-спектроскопии, так как в молекулах пластификаторов и ПК содержатся идентичные карбонильные группы.

Более информативным оказался метод УФ-спектроскопии, с помощью которого можно оценить взаимодействия электронных систем исследуемых молекул [5]. Изучали УФ-спектры чистых компонентов (полимера и пластификатора) и их смесей в хлороформе и диоксане. Положение полос поглощения не зависело от растворителя. Спектры системы ПК — ОЛ в связи с лучшей растворимостью компонентов в диоксане были получены в одном растворителе. Результаты представлены на рис. 1.

В спектре чистого ПК наблюдали полосы с максимумом поглощения 265 и 276 нм, что характерно для  $\pi=\pi^{*}$ -перехода в бензольном кольце [5]. Для системы ПК — ОЛ (рис. 1, б), в которой пластификатор не содержит ароматических групп, увеличение содержания пластификатора при-

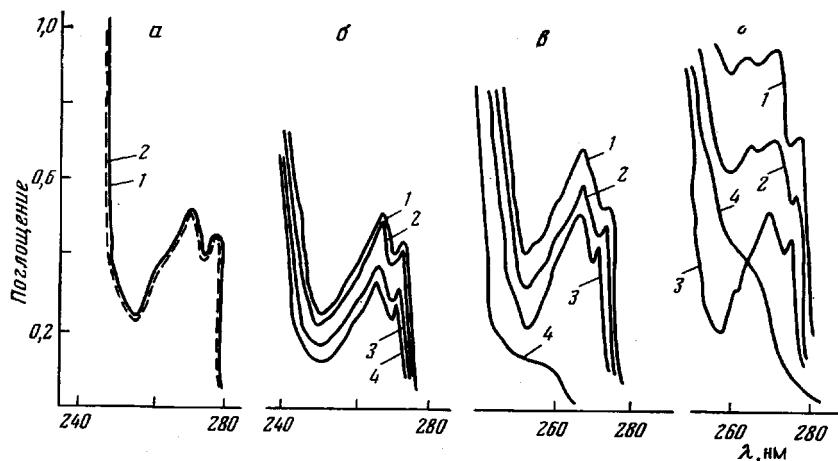


Рис. 1. УФ-спектры систем ПК – пластификатор: а – чистый ПК в хлороформе (1) и диоксане (2); б – система ПК – ОЛ (растворитель диоксан), [ПК] = 100 (1), 98 (2), 80 (3) и 70% (4); в – система ПК – ТГП (растворитель хлороформ): 1 – смесь 10% ТГП и 90% ПК; 2 – пластифицированная пленка, 10% ТГП; 3 – 100% ПК; 4 – чистый ТГП; г – система ПК – ПХД (растворитель хлороформ): 1 – смесь 10% ПХД и 90% ПК; 2 – пластифицированная пленка, 10% ПХД; 3 – 100% ПК; 4 – чистый ПХД

водит к закономерному снижению интенсивности поглощения в области, отвечающей электронному переходу в ароматических ядрах полимера.

Введение в полимер ТГП и ПХД существенно изменяло вид спектра. Добавление пластификатора приводило к «размыванию» полосы поглощения, что, очевидно, является следствием взаимодействия пластификаторов с ПК. Особенно сильное изменение в спектре наблюдали для системы ПК – ПХД, причем вид полосы зависит от условий введения пластификаторов. Если приготовить смесь 10% ПХД и 90% ПК в хлороформе или растворить в нем пластифицированную пленку с тем же соотношением компонентов, получаются различные спектральные кривые (рис. 1, в, г, кривые 1, 2). Это связано с тем, что в пластифицированной пленке часть ароматических групп ПК и пластификатора взаимодействуют друг с другом, поэтому при разбавлении системы хлороформом в контакт с растворителем вступают не все ароматические ядра.

Спектроскопические исследования свидетельствуют о том, что взаимодействие ПК с пластификаторами с участием ароматических ядер растет в ряду ОЛ – ТГП – ПХД. Между ПК и ПХД имеется сильное взаимодействие с участием как групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{Cl}$  (диполь-дипольные контакты), так и бензольных колец полимера и пластификатора, обусловливающих донорно-акцепторное  $\pi-\pi^*$ -взаимодействие по кольцу и  $\pi-d$ -взаимодействие с участием последнего и атомов хлора в молекуле пластификатора.

Эти взаимодействия приводили к образованию студней при стоянии растворов ПК в ПХД. На рис. 2 представлены термомеханические кривые студней системы ПК – ПХД. Как видно, они обладают широкой областью высокогоэластичности. Нами был определен модуль эластичности при 293 К и по методике работы [6] рассчитана величина отрезка между узлами сетки  $M_c$ , которая для студня с объемной долей полимера  $\phi_2=0,1$  оказалась равной 1170, что соответствует пяти звеньям цепи ПК.

**Изучение структуры растворов и студней ПК в указанных пластификаторах.** Ранее нами были изучены фазовые диаграммы для всех трех систем [7]. Во всей области составов они имеют вид кривых ликвидуса, характерных для кристаллического разделения фаз. Начальные участки этих кривых представлены на рис. 3, из которого следует, что расположение

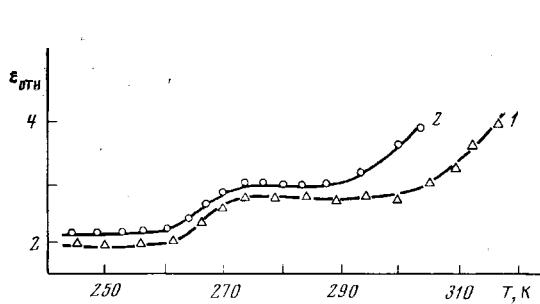


Рис. 2. Термомеханические кривые студней систем ПК – ПХД, содержащих 90 (1) и 93 об.% ПХД (2)

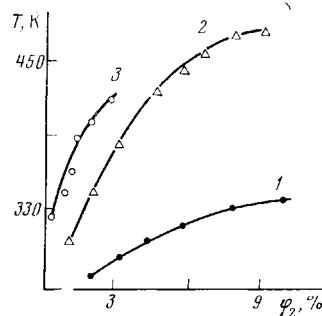


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем ПК – ПХД (1), ПК – ТГП (2), ПК – ОЛ (3)

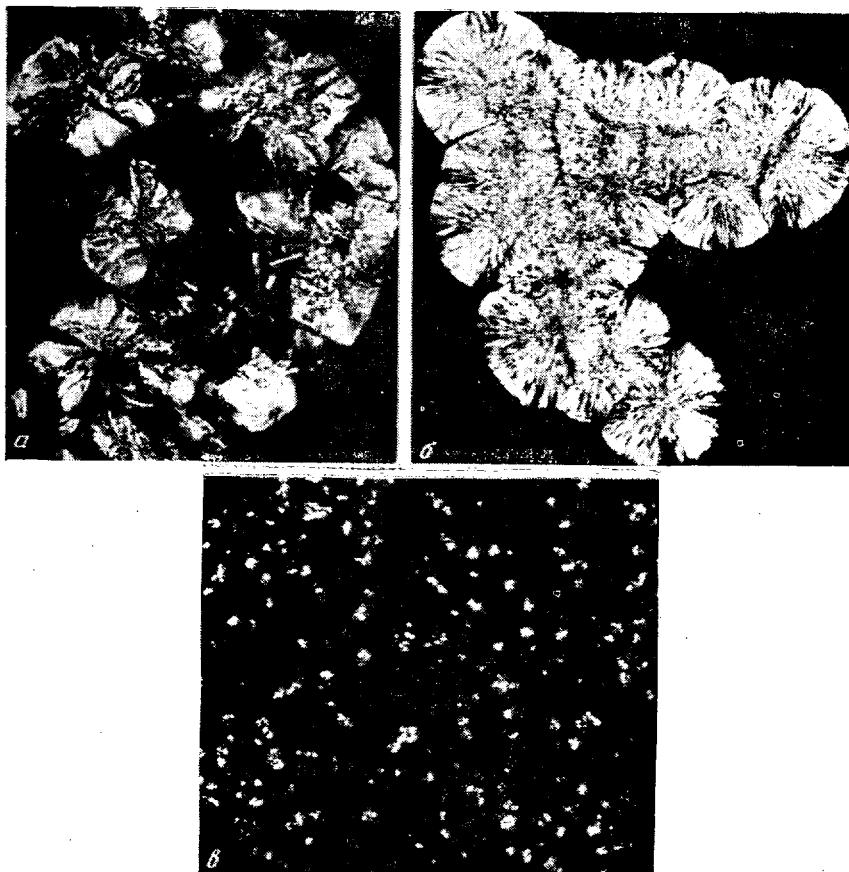


Рис. 4. Микрофотографии сферолитов, полученных из 3%-ных растворов в хлороформе, для систем ПК – ОЛ (а), ПК – ТГП (б) и ПК – ПХД (в); ( $\times 400$ )

линий ликвидуса зависит от природы пластификатора. Кристаллическая фаза полимера выделяется при наиболее высокой температуре из растворов его в ОЛ и при наиболее низкой температуре из его растворов в ПХД. Такое расположение кривых находится в соответствии с изложенными результатами по определению взаимодействия ПК с этими пластификаторами: чем сильнее взаимодействие между компонентами, тем ниже проходит кривая ликвидуса.

Из всех разбавленных растворов при охлаждении выпадают сферолиты радиального типа (рис. 4), размер которых также зависит от взаимодействия ПК с пластификаторами. В системах ПК – ТГП и ПК – ОЛ, разделение фаз приводит к образованию крупных, достаточно хорошо ограниченных сферолитов. В системе ПК – ПХД в области больших разбавлений

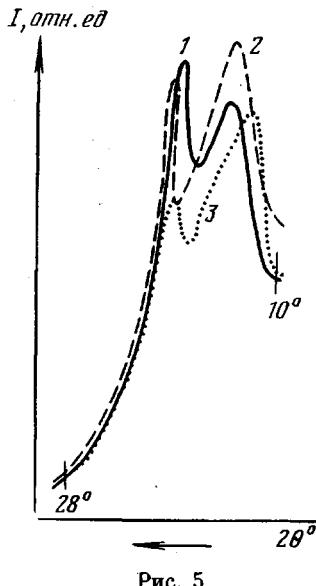


Рис. 6. Концентрационная зависимость соотношения кристаллической и аморфной части (величина  $K$ ) в полимере (а) и изменение мутности пленок (б) при введении в него пластификаторов; ПХД (1), ТГП (2) и ОЛ (3);  $\rho$  – относительная оптическая плотность

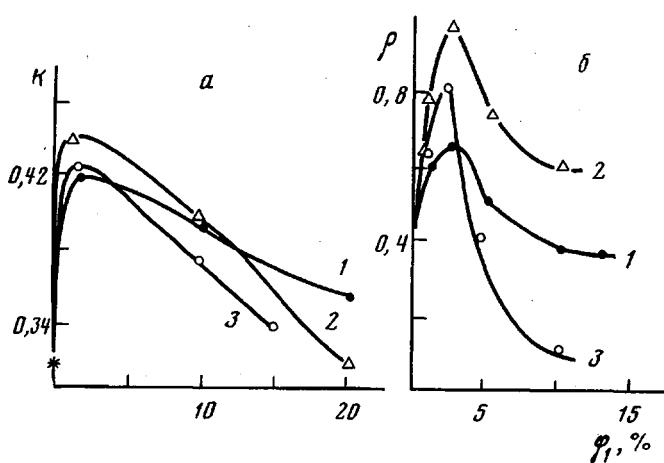


Рис. 6

фазовое разделение происходит при температуре, близкой к комнатной, при этом выделяются мелкие анизотропные структурные образования.

Поскольку вязкость чистых пластификаторов ПХД и ОЛ близка, различие в характере выделяющихся из растворов структур связано со взаимодействием компонентов.

Пластифицированные системы с высоким содержанием полимера также имеют различия в структуре. На рис. 5 представлены дифрактограммы ПК и систем, содержащих 2 об.% различных пластификаторов. Аналогичные кривые были получены для пленок с другим содержанием пластификаторов ( $\varphi_2=0,98-0,80$ ). Изменение в структуре пластифицированных систем характеризовали отношением площади пика в области  $2\theta=10-28^\circ$  к площади под кривой в том же диапазоне углов, которая отвечает рассеянию рентгеновых лучей аморфной частью образца. Зависимость этого отноше-

ния (величина  $K$ ) от содержания в системе пластификатора показана на рис. 6, а. Она выражается кривой с максимумом, отвечающим некоторым об. % пластификатора.

Дальнейшее увеличение содержания пластификатора в системе приводит к снижению значения  $K$ , что соответствует изменению соотношения кристаллической и аморфной части в пользу последней.

Частицы кристаллической фазы являются центрами рассеяния света, поэтому мутность пленок с увеличением количества пластификатора изменяется также по кривой с максимумом (рис. 6, б).

Сопоставление данных рис. 4 и 6 позволяет заключить, что в системе ПК – ПХД, в которой обнаруживается сильное взаимодействие компонентов, образуются более мелкие структуры. Хорошо известное для этой системы увеличение прочности с введением пластификатора [4] имеет, очевидно, те же причины, что и в случае металлов и сплавов, для которых увеличение прочности происходит при уменьшении размера зерен кристаллитов [8].

Можно полагать, что для кристаллизующихся полимеров типа ПК, антипластикационный эффект связан со структурными изменениями в полимере, которые в случае сильно взаимодействующих с ним пластификаторов приводят к возникновению однородных мелкокристаллических образований.

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Тагер за полезные советы при обсуждении статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Makaruk L., Polanska H. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 1, p. 63; Makaruk L. Polymery, 1974, v. 19, № 3–4, p. 113.
2. Tabb D. L., Koenig I. L. Makromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 929.
3. Luther H., Stein W. Z. Electrochem., 1956, v. 60, № 9/10, p. 1115.
4. Jackson W. J., Cadwell Jr. J. R. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211, 227.
5. Сильверстайн Р., Басслер Г. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 590 с.
6. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, 240 с.; Boyer R. F. J. Appl. Phys., 1949, v. 20, № 6, p. 540.
7. Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Т. В., Тагер А. А. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 7, с. 497.
8. Мак-Лин Д. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1965, 431 с.; Шепеляковский К. З., Саррек В. И., Островский Г. А., Фонштейн Н. М., Латышко-ва Ц. П. В кн.: Новые стали и сплавы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1976, с. 13.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
28.IX.1980

УДК 541.64:539.2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЬНОГО ОБЪЕМА В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ ПОЛИМЕТИЛЕНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

Голубев В. М.

В работе [1] на основе представлений о жидкоком состоянии длинноцепных молекул как о квазирастворе концевых групп в среде элементарных звеньев найдено выражение для свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы путем разложения этой функции в степенной ряд по концентрации концевых групп. Отсюда можно получить универсальные зависимости равновесных свойств полимеров в гомологическом ряду от обратной ММ, первый член которых определяет свойства системы с бесконечной ММ, а последующие учитывают вклады концевых групп и взаимодействий между ними. В данной работе предпринята проверка некоторых теоретических соотношений для гомологических рядов и смесей с использованием имеющихся экспериментальных данных по плотно-