

УДК 541.64:539.3

**О ПРИЧИНАХ ЭКСТРЕМАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В АМОРФНЫХ СИСТЕМАХ
ПОЛИКАРБОНАТ — ПЛАСТИФИКАТОР**

Звонкова Е. М., Звонков В. В., Кербер М. Л.

Изучено и сопоставлено влияние антипластификации, отжига ниже T_c , кристаллизации, а также совместного действия отжига и пластификаторов на механические характеристики поликарбоната. Наблюдаемое во всех случаях повышение прочности и модуля упругости объяснено изменением надмолекулярной структуры полимера. Обсужден возможный механизм модифицирующего действия пластификаторов.

Обширный экспериментальный материал по изучению структуры и свойств полимер-полимерных и полимер-олигомерных композиций, накопленный к настоящему времени, убедительно свидетельствует о том, что только весьма ограниченное число пар совместимо во всем диапазоне составов. В большинстве же случаев компоненты обладают лишь частичной взаимной растворимостью. При изменении концентраций раствора смеси компонентов или при изменении соотношения смешиваемых веществ система проходит через точку расслаивания и становится двухфазной. В случае, когда система образована двумя полимерами с высокой ММ, фазовый переход чаще всего наблюдают уже при малом содержании одного из компонентов; в системах же полимер — олигомер или полимер — низкомолекулярное вещество концентрационный предел растворимости может быть значительно расширен. Но и в том и другом случае влияние добавляемого вещества на физическую структуру, а следовательно, свойства систем в области концентраций, предшествующей фазовому разделению, может быть весьма существенным. Об этом, на наш взгляд, весьма красноречиво свидетельствует так называемая антипластификация, механизм которой до сих пор остается дискуссионным. Действительно, особенности поведения оптически прозрачных, внешне вполне гомогенных антипластифицированных систем дают все основания предполагать, что присущие им «аномалии» обусловлены именно изменением под действием добавок физической структуры полимера и образованием в нем более равновесных структур.

Обсуждению этих вопросов и посвящена данная статья.

Для исследований был выбран аморфный жесткоцепной полимер поликарбонат «дифлон» (ПК) с $M_w=3,5 \cdot 10^4$. Отличительная черта ПК — его склонность к упорядочению, причем в определенных условиях ПК способен кристаллизоваться. В этом смысле ПК представляет собой весьма интересный и удобный объект научного исследования, позволяющий последовательно и наглядно проследить этапы структурообразования в ходе тех или иных модифицирующих воздействий. В качестве модифицирующих добавок использовали целый ряд веществ самого различного химического строения (от полного аналога ПК до соединений, резко отличных от него), жидких и твердых, аморфных и кристаллических, низкомолекулярных и олигомерных, в том числе: олигоэфириакрилаты (ОЭА) МГФ-1 и МГФ-9 с $M=390$ и 556 соответственно; алифатические олигоэфиры ПДЭА-4 с $M=700$ и ООПГ с $M=1000$; кремнийорганические соединения — олигомеры марок ПФМС-4 с $M=1200-1500$, НФС-100 и СКТИФТ-50 с $M=2500-4000$, октаметилциклотетрасилоксан (ОМЦТС) с $M=296$; олигокарбонаты: на основе бисфенола А (ОК) и тетрахлордиана (ОКХ) с $M=2500$; а также стильбен с $M=180$. Содержание добавок варьировали от 1 до 40 вес.% (в зависимости от типа добавок), что было меньше или превышало предел растворимости. Выбранный диапазон составов позволил проследить за изменением механических свойств в однофазной, переходной и двухфазной областях.

Аморфные образцы для исследований готовили в виде пленок либо быстрым испарением растворителя из совместного раствора полимера и добавок в метиленхлориде (причем пленки вакуумировали до практического отсутствия следов растворителя), либо прессованием при 523 К и давлении 15 МПа предварительно отгранулированных композиций с последующим быстрым охлаждением расплава. О совместимости компонентов в конденсированном состоянии судили по данным оптических, термомеханических, динамических механических и диэлектрических испытаний. Оптические характеристики образцов определяли на спектрофотометре MPS-50L фирмы «Shimadzu» в диапазоне длин волн 250–700 нм. Термомеханические исследования проводили на приборе Журкова под действием постоянно действующего напряжения 2 МПа при скорости повышения температуры 1–2 град/мин. Динамические механические характеристики изучали с помощью обратного крутильного маятника при частоте ~1 Гц в интервале температур 77–453 К. Диэлектрические испытания проводили на установке Р 589 при частоте 10³ Гц в диапазоне температур 77–453 К.

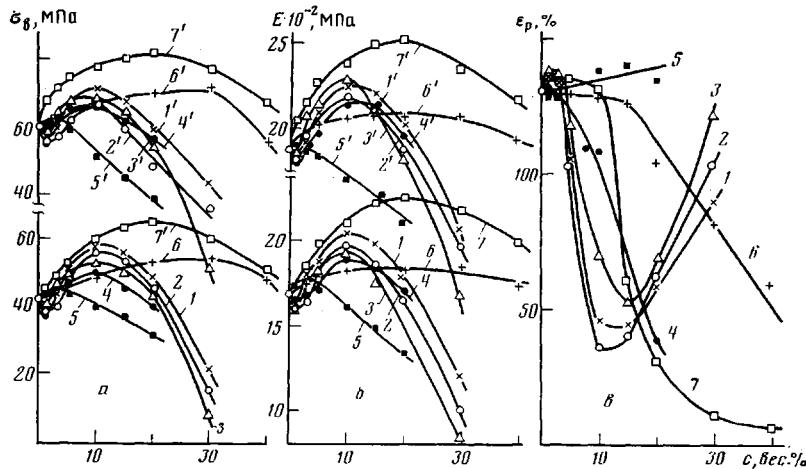


Рис. 1. Зависимость предела вынужденной эластичности (а), модуля упругости (б) и относительного удлинения при разрыве (в) пленок ПК от концентрации добавок МГФ-1 (1), МГФ-9 (2), ПДЭА-4 (3), стильтбена (4), ООПГ (5), ОК (6), ОКХ (7) до (1–7) и после отжига (1'–7')

Показатели текучести расплавов (ПТР) исходного и модифицированных ПК определяли методом капиллярной вискозиметрии при постоянной нагрузке 21,6 Н и 553 К по стандартной методике. Использовали капилляр с диаметром 2,09 мм.

Деформационно-прочностные характеристики пленок: предел вынужденной эластичности σ_y , модуль упругости E и относительное удлинение при разрыве ϵ_p определяли при 293 К из диаграмм растяжения, регистрируемых автоматически на динамометре типа Поляни при скорости деформирования 0,15 мм/с. С целью более детального изучения структурных особенностей модифицированных ПК проводили сравнение механических показателей отожженных, неотожженных и закристаллизованных образцов. Отжиг проводили при температурах на 20° ниже T_c каждой смеси в течение 2400 с. Кристаллизацию пленок исходного ПК осуществляли при 298 К, выдерживая образцы в парах хлористого метилена.

Степени кристалличности образцов находили рентгенодифракционным методом на установке ДРОН-1. Структуру пленок ПК исследовали также с помощью оптического поляризационного микроскопа МИН-8.

Влияние модифицирующих добавок на упорядоченность структуры и плотность упаковки ПК изучали сорбционным методом¹ по сорбции этанола. Образцы выдерживали в атмосфере паров спирта при 293 К до полного насыщения. Равновесное содержание этанола определяли непосредственно в пленках методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord IR» по полосам ИК-поглощения 3650 и 3480 cm^{-1} , соответствующим изолированным и ассоциированным OH-группам.

Комплексное исследование оптических и релаксационных характеристик образцов модифицированного ПК показало, что в условиях экспериментов для систем с добавками олигокарбонатов, олигоэфиров и стильтбена характерно наличие взаимной растворимости в определенном интервале составов. Конкретная концентрация, при которой происходит потеря совместимости и образование мутных двухфазных пленок, определяется химической природой добавки и составила для композиций с ОЭА, ОКХ

¹ Авторы благодарят А. П. Марьина за проведение сорбционных измерений.

и ПДЭА-4 30, для ОК 40, для стильбена 20 и для ООПГ 2 вес. % соответственно.

В присутствии кремнийорганических олигомеров получали мутные гетерогенные пленки во всем изученном диапазоне концентраций (до 20 вес. %), причем прогревание при температурах выше 473 К мутных образцов, содержащих ООПГ и ОМЦС, приводило к получению оптически прозрачных систем, а мутность образцов с ПФМС-4, СКТНФТ-50 и НФС-100 при тепловом воздействии не изменялась.

На рис. 1 представлено изменение σ_b , E и ε_p при 293 К для некоторых отожженных и неотожженных пленок исходного и модифицированного ПК в зависимости от концентрации добавок. Для частично совместимых, оптически прозрачных систем общим для полученных кривых являются их немонотонный характер и наличие экстремумов свойств в определенной области составов, причем максимальным значениям σ_b и E соответствуют минимальные значения ε_p .

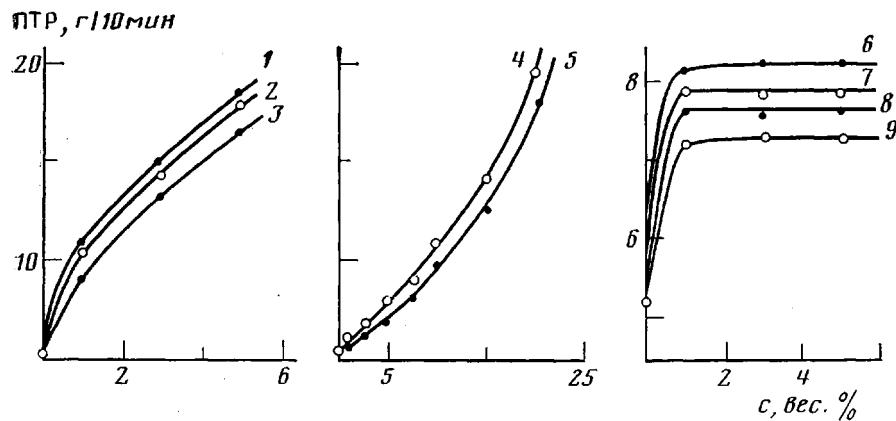


Рис. 2. Изменения показателя текучести расплавов ПК в зависимости от концентрации добавок МГФ-1 (1), ПДЭА-4 (2), МГФ-9 (3), ОКХ (4), ОК (5), ПФМС-4 (6), НФС-100 (7), ОМЦС (8) и СКТНФТ-50 (9)

В то же время обнаружено, что для несовместимых систем ПК с добавками НФС-100 и СКТНФТ-50 увеличение концентрации олигомеров приводит к снижению σ_b и E без максимумов во всей изученной области составов, при этом относительное удлинение образцов несколько возрастает.

Для частично-совместимых компонентов в области содержаний добавок вплоть до достижения наибольшей прочности и жесткости систем различие в химической и физической природе добавок не сказывается на деформационном поведении полимерного материала, которое во всех случаях носит качественно одинаковый характер. Однако в дальнейшем это различие начинает проявляться. Так, при введении жидких модификаторов (ОЭА, ПДЭА-4) в количествах, превышающих 10 вес. %, увеличение жесткости полимера постепенно сменяется увеличением пластичности и деформируемости пленок, что выражается в повышении значений ε_p и падении E (рис. 1, б, в, кривые 1–3). В противоположность этому для образцов с твердыми добавками (стильбена, ОК, ОКХ) наблюдается дальнейшее снижение ε_p (рис. 1, в, кривые 4, 6, 7). Характерно, что максимальные значения σ_b и E в ряде случаев достигаются задолго до наступления предела совместимости компонентов. Так, в системах ПК – ОЭА разделение фаз наступает при содержании добавок 30 вес. %, в то время как максимальные значения σ_b и E приходятся на область концентраций 8–10 вес. %.

В результате реологических исследований установлено, что все изученные добавки (частично-совместимые и несовместимые) в той или иной мере повышают текучесть расплавов ПК. Однако если при введении несовместимых с ПК кремнийорганических олигомеров в концентрациях 1 вес. % достигаются устойчивые значения ПТР, не меняющиеся с даль-

нейшим ростом содержания добавки, то для оптически прозрачных совместимых композиций наблюдается повышение ПТР во всем изученном диапазоне составов. Типичные зависимости такого рода представлены на рис. 2.

С целью выяснения причин, вызывающих отмеченное выше поведение модифицированных систем, представляло интерес изучить влияние отжига ниже T_c и кристаллизации на физико-механические свойства пленок ПК.

На рис. 1, а, б (кривые 1'-7') приведены зависимости σ_b и E для пленок, подвергнутых отжигу при температурах на 20° ниже T_c каждой композиции. Видно, что отжиг прозрачных пленок как исходного ПК, так и модифицированного приводит к существенному возрастанию прозрачности и жесткости. Одновременно при этом было отмечено снижение разрывных удлинений.

Для отожженных пленок, полученных из несовместимых компонентов, зависимости деформационно-прочностных свойств от концентрации добавок в основном имеют тот же вид, что и для неотожженных. При этом если прозрачные пленки после отжига становятся еще более хрупкими, то пластичность мутных пленок в ряде случаев несколько увеличивается.

Исследование прочностных свойств пленок, сформованных из чистого ПК и затем закристаллизованных в парах метиленхлорида, показало, что с увеличением степени кристалличности значения σ_b и E увеличиваются, а ε_p снижается, аналогично тому, как это происходит при введении частично-совместимых добавок. Например, для пленок со степенью кристалличности 15,5% отмечено увеличение σ_b с 42 до 65 МПа, E — с 1670 до 2100 МПа; при этом ε_p снизилось со 130 до 60%. Таким образом, как отжиг, так и кристаллизация приводят совершенно к тем же качественным изменениям характера прочностных свойств ПК, что и введение некоторых модифицирующих добавок.

Существование экстремумов свойств характерно для целого ряда добавок независимо от их физической и химической природы, однако интенсивность экстремумов и их положение на оси составов определяются природой вводимого компонента. При этом, как показали прямые структурные наблюдения, упрочнение пленок ПК в присутствии частично-совместимых добавок не связано с процессом кристаллизации, поскольку все исследованные образцы были аморфны.

Увеличение прочности модифицированных ПК не связано также с химическим взаимодействием компонентов, так как экспериментально установлена химическая инертность добавок по отношению к ПК. Тот факт, что максимальное упрочнение в прозрачных системах достигается задолго до фазового расслоения, говорит о том, что наблюдаемые эффекты не связаны с явлениями, происходящими на границе раздела фаз.

На наш взгляд, экстремальный характер изменения физико-механических свойств модифицированного ПК, вероятнее всего, обусловлен изменением физической структуры и плотности упаковки полимерного материала под действием модификаторов.

Для проверки высказанного предположения и в связи с высокой чувствительностью величины сорбции к изменению плотности молекулярной упаковки была изучена равновесная растворимость этанола в модифицированных пленках ПК. Типичные зависимости для ряда систем приведены на рис. 3. Видно, что в присутствии МГФ-1 и стильбена, т. е. добавок, оказывающих ярко выраженное антипластифицирующее действие, растворимость спирта сначала несколько возрастает при 1 вес.% добавки, а затем по мере увеличения концентрации модификаторов существенно снижается (рис. 3). Для пленки с ОН характер кривой почти аналогичен с тем лишь отличием, что отсутствует максимум в области малых содержаний добавки. В противоположность этому в мутных пленках с ООПГ растворимость этанола увеличивается (рис. 3, кривая 1), что, вероятно, обусловлено растворяющей способностью микрокапелек ООПГ, практически несовместимого с ПК при комнатной температуре. Сопоставление рис. 1 и 3 показывает, что концентрационные зависимости равновесной сорбции и

деформационно-прочностных свойств хорошо согласуются между собой.

Ранее [1] путем полимеризации МГФ-1 и МГФ-9 непосредственно в пленках ПК и последующим исследованием коллоидных растворов пленок методом спектротурбидиметрического анализа удалось выявить микрогетерогенное строение и оценить размеры микронеоднородностей в ПК, антипластифицированном реакционноспособными ОЭА.

Об изменении упорядоченности структуры ПК под действием добавок свидетельствует также ряд эффектов, обнаруженных при исследовании

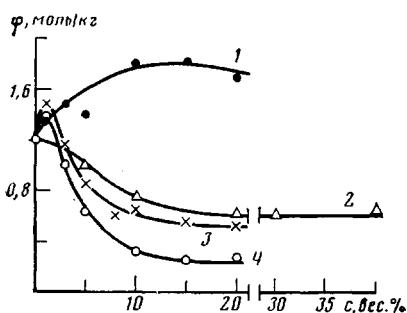


Рис. 3

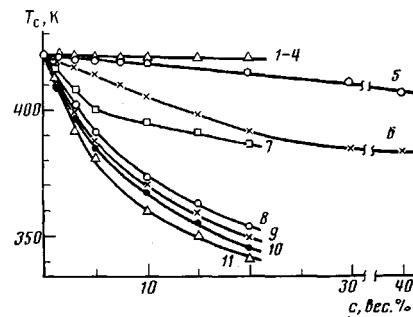


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость равновесной сорбции ф этанола от концентрации добавок ООПГ (1), ОК (2), стильтбена (3) и МГФ-1 (4)

Рис. 4. Изменение температуры стеклования в зависимости от концентрации добавок ПФМС-4 (1), ОМЦТС (2), НФС-100 (3), СКТНФТ-50 (4), ОК (5), ОКХ (6), ООПГ (7), ПДЭА-4 (8), МГФ-1 (9), МГФ-9 (10) и стильтбена (11)

динамических механических свойств ПК, антипластифицированного ОКХ и стильтбеном [2, 3]. Оказалось, что введение модификаторов приводит к расщеплению на две составляющие пика тангенса угла механических потерь в области α -релаксации. Кроме того, по мере роста концентрации пластификатора происходит расширение температурного интервала стеклования с одновременным возрастанием амплитуды промежуточного пика потерь, расположенного вблизи 343 К. В стеклообразном состоянии значения динамического модуля упругости модифицированных систем существенно выше, чем для чистого ПК [2, 3].

Приведенные данные в своей совокупности свидетельствуют о явной структурной микронеоднородности антипластифицированных систем и существовании в них упорядоченных микроучастков с повышенной плотностью упаковки макромолекул.

В этой связи также весьма показательно сходство зависимостей деформационно-прочностных характеристик пленок ПК с добавками и пленок, подвергнутых отжигу, а также закристаллизованных пленок.

Очевидно, что кристаллизация и отжиг, равно как и модификация ПК путем введения ряда добавок, приводят качественно к одному и тому же результату — существенному повышению прочностных показателей полимера. Исследование влияния отжига и степени кристалличности на механические свойства ПК и выяснению причин, вызывающих увеличение при этом прочности, посвящен целый ряд работ [4–22]. Так, было установлено [5, 23], что отжиг ПК при $T > 353$ К вызывает перегруппировку структурных элементов в пределах аморфного состояния, сопровождающуюся повышением упорядоченности и, как следствие этого, улучшением физико-механических свойств ПК. Было найдено [21], что изменение прочности и жесткости ПК при термообработке ниже T_c не связано с термической и термоокислительной деструкцией, полностью обратимо и обусловлено образованием более упорядоченной структуры полимера. Результаты многочисленных работ [6–21], посвященных изучению влияния отжига на механические свойства ПК, также свидетельствуют о том, что изменение прочностных показателей вызвано повышением ближнего по-

рядка. Аналогичные выводы известны и для других типичных аморфных полимеров: ПВА, ПС и ПММА [24–27].

Влияние степени кристалличности на прочность и деформируемость ПК аналогично действию отжига. Об этом свидетельствуют как результаты наших собственных экспериментов, так и данные ряда работ [19, 22]. Подробно изменение механических свойств ПК в зависимости от степени кристалличности изучено авторами работы [22]. Анализ результатов этой работы показывает, что при малых степенях кристалличности (5–15%) модуль упругости и прочность пленок возрастают так же, как в нашем случае в присутствии модифицирующих добавок. Увеличение степени кристалличности выше 20% сопровождается не упрочнением материала, а наоборот уменьшением прочности, причем разрывное удлинение снижается даже быстрее, чем прочность, как это наблюдалось и нами в случае использования модификаторов, в том числе жидких и твердых.

Таким образом, определяющую роль в изменении механических свойств полимеров при отжиге и кристаллизации играют процессы структурного упорядочения, и упрочнение в таких случаях целиком обусловлено изменением степени совершенства надмолекулярной организации [6–27]. Кристаллическое состояние является предельным, оно характеризуется минимальной молекулярной подвижностью, наименьшим относительным удлинением при разрыве, максимальным значением предела вынужденной эластичности. Образцы, подвергнутые отжигу при температуре ниже T_c , занимают промежуточное положение между полностью аморфным и кристаллическим состоянием, причем повышение температуры или увеличение продолжительности отжига приводят к появлению свойств, близких к свойствам закристаллизованного полимера [21].

Наглядное сходство зависимостей деформационно-прочностных показателей пленок ПК, модифицированных, подвергнутых отжигу или за-кристаллизованных, вероятнее всего, отражает единобразие структурно-физических превращений в полимере, обусловленное общей способностью перечисленных воздействий формировать более равновесную, упорядоченную надмолекулярную структуру с повышенной плотностью упаковки макромолекул. Следует отметить, что отжиг, кристаллизация и антипластификация качественно одинаково влияют не только на прочностные свойства полимеров, но и на характер и интенсивность релаксационных процессов, на способность сорбировать пары низкомолекулярных веществ и т. д.

Вместе с тем если при обычных температурах действие некоторых добавок, отжига и кристаллизации качественно одинаково, то при повышенных температурах поведение сопоставляемых систем существенно различается. Действительно, в то время как отжиг практически не влияет на T_c , а кристаллизация даже несколько повышает ее величину, наличие добавок в количествах, вызывающих упрочнение, приводит к обратному эффекту. Казалось бы, увеличение плотности молекулярной упаковки и межмолекулярного взаимодействия в модифицированных системах должно также повысить T_c , между тем в той области составов, где наблюдается упрочнение, T_c снижается (рис. 4). Наблюданное различие связано, очевидно, с особенностями структуры, формируемой под воздействием и при участии модификаторов.

Хорошо известно, что молекулы олигомерных и низкомолекулярных веществ при повышенных температурах обладают существенно большей подвижностью по сравнению с макромолекулами, поэтому при нагревании модифицированной системы тепловую энергию воспринимают в первую очередь молекулы добавок и передают ее как кинетическую полимерному каркасу [28]. Вероятно, именно вследствие этого механизма подвижность материала в целом реализуется при пониженных температурах, причем при тем более низких, чем большее количество добавки содержит полимер. При обычных температурах молекулы добавок структурно активны, участвуют в формировании физической сетки и сами входят в нее, так что тепловая подвижность молекул добавок заторможена, причем она заторможена тем значительно, чем выше упрочняющий эффект. Понижение

подвижности молекул пластификаторов в таких случаях подтверждено импульсным методом ЯМР [29–34].

Таким образом, в условиях, когда тепловая подвижность молекул добавок значительно подавлена (обычные температуры), реализуется лишь общее свойство модификаторов влиять на упорядоченность системы, а их конкретная физическая природа (твёрдые или жидкые вещества, собственные кристаллиты, узлы макромолекулярных сшивок [35]) не имеет принципиального значения. При повышенных температурах наблюдается общее увеличение подвижности всей системы, что выражается в снижении T_c . Поскольку при отжиге и кристаллизации ПК элементы структуры образованы макромолекулами и не содержат низкомолекулярного температурно-чувствительного компонента, T_c практически не меняется (отжиг), а при достаточно глубоком упорядочении (кристаллизация) даже несколько повышается.

Совместное действие отжига и добавок на прочностные характеристики ПК показано на рис. 1, *a*, *b*, кривые 1'-7'. Видно, что отжиг увеличивает σ_b и E как чистого, так и модифицированного ПК, причем экстремальный характер кривых сохраняется. Следовательно, в условиях отжига для ПК с добавками характерна более «жесткая» структура. Аналогичные закономерности наблюдали в работе [36], причем авторы, исходя из концепции свободного объема, сделали вывод о том, что свободный объем в полимере состоит из двух частей, одна из которых изменяется при отжиге, а другая при антипластификации. Однако нам представляется, что сохранение экстремального характера кривых при отжиге модифицированных систем можно объяснить по-иному. Известно, что если тем или иным способом облегчить подвижность макроцепей и ускорить протекание релаксационных процессов, то система претерпевает структурную перестройку и приходит в более равновесное состояние с соответствующим изменением механических свойств. Для аморфных полимеров, способных кристаллизоваться, таким состоянием является кристаллическое. Для бинарных смесей, обладающих частичной совместимостью, свободная энергия системы может понизиться еще в большей степени в результате разделения на две фазы [37]. Однако в условиях наших опытов как для исходного, так и для модифицированного ПК (при концентрациях добавок, соответствующих упрочнению) это предельное упорядоченное состояние достигнуто не было, и конкретный вид кривых деформационно-прочностных показателей при отжиге и введении модифицирующих добавок, равно как и при их совместном действии, вероятно, отражает кинетику и степень приближения систем к максимально возможному порядку. Здесь необходимо еще раз подчеркнуть, что наблюданное нами упрочнение ПК происходило в пределах аморфного состояния и не было связано с кристаллизацией или фазовым расслоением.

На основании экспериментальных данных, полученных в работе, процессы структурно-физических превращений в оптически прозрачных модифицированных ПК можно представить следующим образом. По-видимому, введение пластификаторов определенного строения на ранних стадиях стимулирует увеличение подвижности макромолекулярных цепей, что облегчает в последующем формирование более равновесных, упорядоченных надсегментальных и надмолекулярных структур. При самых малых концентрациях (1–3 вес. %) количества добавки явно недостаточно, чтобы упорядочение произошло по всей массе материала, поэтому в зависимости от активности пластификатора может наблюдаться либо локальное, пространственно разрозненное образование упорядоченных микробластей, либо даже некоторое дополнительное разрыхление исходной структуры полимера, причем в последнем случае появляется минимум σ_b и E .

С ростом концентрации модификатора в условиях облегченной подвижности происходит структурная перегруппировка с участием полимера и добавки в направлении снижения свободной энергии системы. Постепенно образуется сплошная физическая сетка с определенными в каждом конкретном случае расположением и плотностью упаковки упорядоченных

микроучастков, приближающими систему к состоянию равновесия. Степень приближения к максимально возможному равновесному состоянию, очевидно, определяется конкретным сочетанием строения смешиваемых компонентов и условиями эксперимента. В этой области составов полимер обладает наибольшей прочностью и жесткостью.

При дальнейшем увеличении содержания модификатора сложившаяся упорядоченность нарушается, возникают микрообласти с избыточным содержанием добавки, в результате чего σ_a и E приобретают тенденцию к снижению; на кривых состав — свойство появляется экстремум. В этой концентрационной области система находится в переходном, метастабильном состоянии; происходит ее подготовка к расслоению. По мере дальнейшего роста концентрации пластификатора достигается область составов, когда термодинамически более выгодным становится разделение на фазы, что и происходит в действительности.

Поскольку интервал совместимости в ряде случаев довольно значителен, процессы структурообразования легко прослеживаются по изменению макроскопических свойств полимерного материала.

Таким образом, по нашему мнению, все те эффекты, которые объединяются общим названием «антипластификация», обусловлены способностью пластификаторов определенного типа формировать в области составов, предшествующей фазовому разделению, более равновесную, более упорядоченную надмолекулярную структуру. По всей вероятности устойчивых границ раздела между надсегментальными и надмолекулярными агрегатами (по крайней мере, на начальных этапах структурообразования) в таких системах не существует, или упорядоченные микрообласти настолько малы, что чаще всего их не удается зафиксировать прямыми структурными методами. Тем не менее негомогенность (микрогетерогенность) таких систем весьма отчетливо проявляется как раз в эффектах немонотонного изменения ряда физических свойств.

Надо полагать, такое состояние аморфного полимера является переходным, промежуточным (со всем разнообразием оттенков) от полностью гомогенного, однофазного, к гетерогенному, двухфазному.

По-видимому, можно предположить, что явление антипластификации наиболее типично для частично-совместимых систем в силу того, что в концентрационном интервале, предшествующем фазовому разделению, последовательно происходит структурообразование, которое в конечном счете приводит к фазовому расслоению.

Отнюдь не случайно, что наиболее ярко эффекты антипластификации проявляются в полярных жесткоцепных полимерах, которые сами по себе в силу специфики химического строения весьма склонны к процессам упорядочения. Введение определенного типа пластификаторов, в малых количествах облегчающих подвижность сегментов, а по мере роста содержания обеспечивающих их структурную перегруппировку, как раз и является той движущей силой, которая переводит систему в более равновесное, энергетически более выгодное состояние.

В этой связи весьма примечательна часто наблюдаемая усиливающаяся склонность полимеров к кристаллизации при определенном содержании пластификаторов [38–40]. По-видимому, упорядоченная структура, сформированная в присутствии оптимальных количеств пластификатора, как бы подготовлена к последующей кристаллизации, которая реализуется в соответствующих условиях с гораздо большей скоростью по сравнению с непластифицированным полимером. Явление антипластификации, если принять, что его суть заключается в переходе системы в более равновесное состояние, мало чем отличается от так называемого «старения», когда свойства полимерных материалов постепенно изменяются во времени, приближаясь к равновесным значениям. При старении происходят в сущности те же изменения, что и при антипластификации, причем как в том, так и в другом случае эти изменения предопределены именно неравновесностью исходной структуры. Разница состоит лишь в том, что при антипластификации образование более равновесных структур осуществляется под действием пластификаторов и значительно быстрее, чем самопроизволь-

ное упорядочение во времени, которое протекает весьма медленно вследствие резкой заторможенности релаксационных процессов. В то же время скорости образования более равновесных структур при антипластификации и при отжиге примерно одного порядка.

Таким образом, введение пластификаторов определенного типа — лишь один из многих способов перевода системы в более равновесное состояние, а наблюдаемое при этом явление «антипластификация» оказывается естественным следствием этого перевода. Конечно, в таких случаях необходимо учитывать определенную специфику поведения антипластифицированных систем по сравнению с чистыми полимерами, поскольку в их составе содержится порой до 30—40 вес.% низкомолекулярного или олигомерного компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилов Л. Б., Звонкова Е. М., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я., Кербер М. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1552.
2. Звонкова Е. М., Звонков В. В., Кудрявцев В. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 26, № 6, с. 434.
3. Звонкова Е. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 538.
4. Aoki Y., Brittain J. O. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 199.
5. Allen G., Morley D. C., Williams T. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 10, p. 1449.
6. Brady T. E., Yeh G. S. Y. J. Polymer Sci., 1972, v. B10, № 9, p. 731.
7. Boukal I. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 1, p. 17.
8. Хатакэяма Т., Канецуна Х. Kobunshi Kagaku, 1970, v. 27, № 306, p. 713.
9. Morgan R. J., O'Neal James E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 6, p. 1053.
10. Neki K., Geil P. H. J. Macromolec. Sci. B, 1973, v. 8, № 1—2, p. 295.
11. Cotes A. C., Manson J. A. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 15, № 2, p. 465.
12. Kardos J. L. J. Adhes., 1973, v. 5, № 2, p. 119.
13. Bree H. W., Heijboer J., Struik L. C. E., Tak A. G. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 9, p. 1857.
14. Lee C. S., Caddell R. M., Atkins A. G. Mater. Sci. and Engng, 1975, v. 18, № 2, p. 213.
15. Adam G. A., Cross A., Haward R. N. J. Mater. Sci., 1975, v. 10, № 9, p. 1582.
16. Broutman Lawrence J., Krishnakumar Suppayan M. Polymer Engng and Sci., 1976, v. 16, № 2, p. 74.
17. Marshall A. S., Petrie S. E. B. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 19, N 2, p. 834.
18. Gardner R. J., Martin J. R. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, N 5, p. 1269.
19. Turska E., Hurek J. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 321.
20. Ott H. J. Colloid and Polymer Sci., 1980, v. 258, N 9, p. 995.
21. Павлов Н. Н., Вассерман А. М., Саде В. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 18, № 2, с. 117.
22. Гумен Р. Г., Коврига В. В., Степанов И. Г., Лебединская М. Л., Макаркина В. В. Механика полимеров, 1977, № 4, с. 715.
23. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967. 232 с.
24. Надежин Ю. С., Стадник В. П., Лукасов С. В., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2568.
25. Sidorovich A. V., Nadezhin Ju. S. J. Macromolec. Sci. Phys., 1979, v. 16, N 1, p. 35.
26. Hatakeyama T., Kanetsuna H. Kobunshi Kagaku, 1969, v. 26, N 1, p. 68.
27. Hatakeyama T., Ogawa S. Kobunski Kagaku, 1968, v. 25, N 2, p. 563.
28. Маклаков А. И. В кн.: III Всесоюз. совещ. по релаксационным явлениям в полимерах. Ереван, 1975.
29. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Чистяков В. А., Прокопьев В. П., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2293.
30. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1757.
31. Маклаков А. И., Дериновский В. С. Успехи химии, 1978, т. 48, № 4, с. 749.
32. Калякин Н. В., Рабинович И. Б., Ульянов В. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2779.
33. Борисов Т. И., Чирков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2229.
34. Дериновский В. С., Маклаков А. И., Зоммер М. М., Косточки А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1306.
35. Белоконь З. С., Скоробогатова А. Е., Грибкова Н. Я., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2772.
36. Robertson R. E., Joynson C. W. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, N 3, p. 733.
37. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, 552 с.
38. Gallez F., Legras R., Mercier J. P. Polymer Engng and Sci., 1976, v. 6, N 4, p. 276.
39. Gallez F., Legras R., Mercier J. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, N 8, p. 1367.
40. Legras R., Mercier J. P. J. Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, N 7, p. 1171.