

более чувствителен в гомогенных условиях фотокалориметрический метод [11]. В основе его лежит фотометрирование окрашенных соединений, образующихся в результате реакции аминов с альдегидами в кислой среде.

Наш вариант этого метода заключается в следующем.

Для приготовления анализируемой смеси навеску раствора ПФИА в 96%-ной серной кислоте, гидролизованного при 80°, разбавляют ДМАА (1 : 10 по весу). В качестве индикатора аминных групп используют N,N-диметиламино-*n*-бензальдегид, который добавляют в виде раствора в ДМАА. Содержание его в анализируемой смеси и условия фотометрирования те же, что и в работе [11].

С помощью этого метода определена суммарная концентрация аминогрупп в образце ПФИА-2, гидролизованном до  $M=9000$ . Она составила  $8,2 \cdot 10^{-4}$  г-экв/г. Это почти в 4 раза больше, чем расчетная концентрация концевых аминогрупп ( $2,2 \cdot 10^{-4}$  г-экв/г). Ее расчет основан на предположении, что на обоих концах макромолекулы ПФИА находятся аминные группы и ММР этого полииамида при таком глубоком гидролизе наиболее вероятно. Превышение найденной концентрации аминогрупп над расчетной может быть обусловлено *m*-фенилендиамином, образовавшимся за счет частичной деполимеризации с концов цепи.

Таким образом, полученные результаты, на наш взгляд, подтверждают предположение о смешанном механизме гидролиза ПФИА в концентрированной серной кислоте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Красноперова А. В., Голубев В. М., Савинов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 923.
2. Красноперова А. В., Голубев В. М., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М. Пласт. массы, 1982, № 9, с. 40.
3. Vink H. Makromolek. Chem., 1963, B, 67, S. 105.
4. Соколов Л. Б., Кудим Т. В. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 5, с. 1139.
5. Савинов В. М., Соколов Л. Б. Хим. волокна, 1965, № 4, с. 22.
6. Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Михайлова Н. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 6, с. 1365.
7. Solotom O. F., Ciută I. Z. J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 6, № 24, p. 683.
8. Берлин А. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1475.
9. Duffy J. A., Leisten J. A. J. Chem. Soc., 1960, № 2, p. 853.
10. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 27.
11. Ежелин Е. А., Лепина Т. В., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 231.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
20.XII.1983

УДК 541.64:539(2+3)

#### ДОЛГОВРЕМЕННАЯ ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРА АНТИПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИКАРБОНАТА

Суворова А. И., Иканина Т. В., Тагер А. А.,  
Калегина Л. Л.

Эффект антипластификации, состоящий в увеличении прочности полимера при введении в него пластификатора, наблюдается обычно у аморфных полимеров [1–4]. В ряде работ этот эффект связывают с кристаллизацией полимера в присутствии пластификатора [5]. Однако вопрос о связи фазового состояния системы полимер – пластификатор с упрочнением при пластификации однозначно не решен.

Цель данной работы — выяснение роли кристаллической и аморфной структуры полимера в эффекте антипластификации на примере поликарбоната — полимера, при исследовании которого впервые был введен термин «антипластификация» [4]. Изучали долговременную прочность специально приготовленных аморфных и кристаллических образцов поликарбоната (ПК), пластифицированного пентахлордифенилом (ПХД) и дибутилфталатом (ДБФ).

Использовали ПК на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, переосажденный из 7%-ного раствора в хлороформе в избыток этанола; ММ полимера  $4,7 \cdot 10^4$ . Пластификаторы (ПХД и ДБФ) очищали с помощью фракционной вакуумной перегонки.

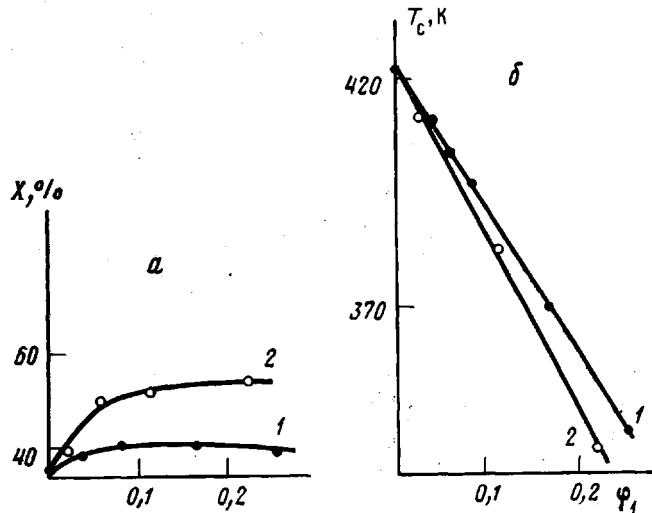


Рис. 1. Концентрационные зависимости рентгенографической степени кристалличности (а) и температуры стеклования (б) ПК, пластифицированного ПХД (1) и ДБФ (2)

Пластифицированные системы готовили в виде пленок толщиной 20 мкм путем отливки из 4%-ных растворов в хлороформе на стеклянной подложке. При быстром испарении получали прозрачные аморфные пленки, при медленном испарении — мутные кристаллические пленки.

Дифрактограммы образцов получали на отражение на рентгеновском флюоресцентном дифрактометре ДРФ-2.0 в области углов  $10\text{--}35^\circ$ ; использовали излучение Се, фильтрованное на Fe, с длиной волны  $\lambda=0,1796$  нм. Рентгенографическую степень кристалличности  $X$  образцов определяли как отношение площади кристаллического рефлекса в области  $2\theta=15\text{--}30^\circ$  к сумме площадей кристаллического и аморфного рассеяния [6, 7]. Эффективные размеры кристаллитов  $L$  рассчитывали по угловым полуширинам рефлекса по формуле

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где  $\beta$  — расширение рентгеновского рефлекса;  $\theta$  — брэгговский угол;  $K$  — коэффициент, зависящий от формы кристалла ( $K=0,9$ ) [7].

Температуры стеклования  $T_c$  ПК и пластифицированных систем определяли термомеханическим методом.

Долговечность  $\tau$  пленок определяли при одноосном растяжении на рычажной машине; постоянное напряжение поддерживали с помощью фигурного рычага (улитки Журкова). Образцы испытывали в виде двусторонних лопаток с параметрами рабочего участка  $20 \times 3,2$  мм. Напряжение  $\sigma$  варьировали в пределах 20–90 МПа. Погрешность в измерении напряжения не превышала 5%. По уравнению Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT} \right)$$

расчитывали начальную энергию активации  $U_0$  и структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma$ . Погрешность в определении  $\gamma$  составляла 8%, в определении  $U_0$  10%. Исследования структуры и долговременной прочности проводили при 293 К.

На дифрактограммах мутных пленок были обнаружены кристаллические рефлексы при  $2\theta=20,5^\circ$ , что соответствует данным работ [8, 9]. Введение пластификаторов не изменяло положения рефлекса, но сказывалось на степени кристалличности. Так, на рис. 1 видно, что для исходного образца  $X=35\%$ ; при введении первых порций пластификаторов  $X$  увеличивалась, оставаясь затем постоянной (до  $\varphi_1=0,25$ ). Образцы, пластифи-

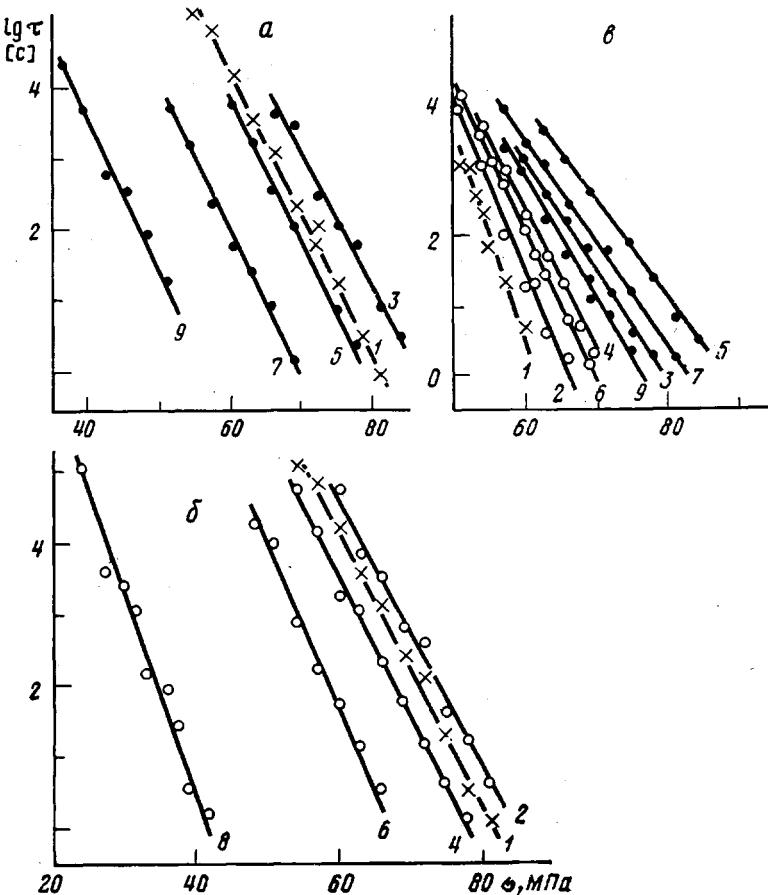


Рис. 2. Зависимость  $\lg \tau$  от разрушающего напряжения  $\sigma$  для кристаллического (a, б) и аморфного (в) ПК, пластифицированного ПХД (a, в, прямые 3, 5, 7, 9) и ДБФ (б, в, прямые 2, 4, 6, 8) при объемной доле пластификатора  $\varphi_1=0$  (1), 0,023 (2), 0,040 (3), 0,057 (4), 0,080 (5), 0,112 (6), 0,165 (7), 0,222 (8), 0,253 (9)

цированные ДБФ, имели  $X=55\%$ , а пластифицированные ПХД, имели  $X=40\%$ . Величины эффективных размеров кристаллитов составляли в среднем 29 нм и практически не зависели от содержания и природы пластификатора.

На дифрактограммах прозрачных пленок ПК и пластифицированных систем кристаллические рефлексы отсутствовали. Значения  $T_c$  в зависимости от количества введенного пластификатора представлены на рис. 1, б, из которого следует, что все пластифицированные аморфные системы при 293 К находились в стеклообразном состоянии.

На рис. 2 представлены зависимости  $\lg \tau=f(\sigma)$  для исследованных образцов. Во всех случаях они прямолинейны и порядок их расположения изменяется монотонно при увеличении содержания пластификаторов. Зависимость разрушающего напряжения  $\sigma$  и  $\lg \tau$  от  $\varphi_1$  приведена на рис. 3:

для всех систем на кривых  $\sigma=f(\varphi_1)$  и  $\lg \tau=f(\varphi_1)$  наблюдается экстремум. Сравнение данных рис. 3, а, б и в, г показывает, что диапазон концентраций пластификатора, вызывающего повышение прочности, больше у аморфных образцов, чем у кристаллических. Во всех случаях прочность ПК, пластифицированного ПХД, больше прочности ПК, пластифицированного ДБФ. Это связано с сильным межмолекулярным взаимодействием ПК с ПХД [10], вследствие образования электронодонорно-акцепторных связей

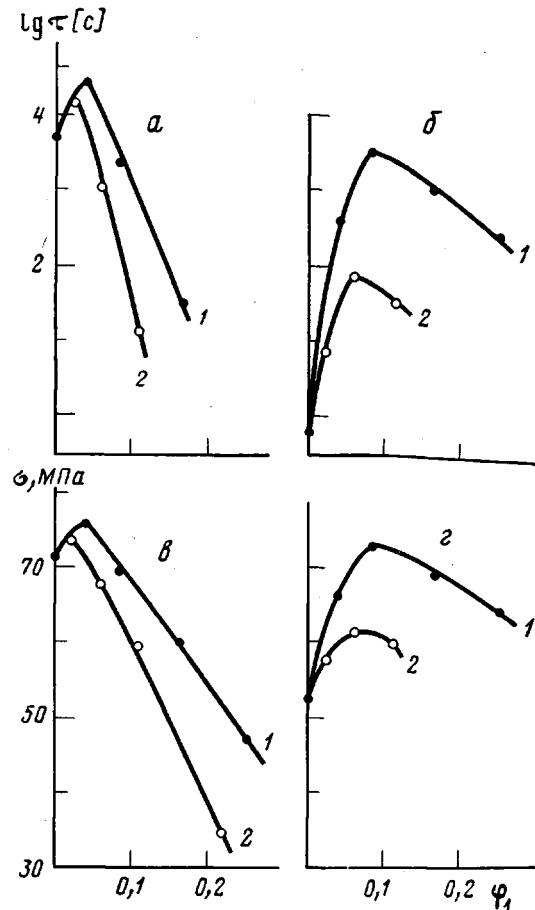


Рис. 3. Концентрационные зависимости  $\lg \tau$  при  $\sigma=62,5$  МПа (а, б) и  $\sigma$  при  $\tau=10^2$  с (в, г) кристаллического (а, в) и аморфного (б, г) ПК, пластифицированного ПХД (1) и ДБФ (2)

между π-электронами фенильных ядер полимера, пластификатора и незаполненными 3d орбиталями атомов Cl в ПХД.

На основании данных рис. 2 были рассчитаны  $U_0$  и  $\gamma$ . Величина  $U_0$  для непластифицированного ПК составляет 160 кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с данными работ [11, 12]. Величины  $U_0$  пластифицированного аморфного и кристаллического ПК находятся в диапазоне 140–160 кДж/моль и практически не зависят от фазового состояния системы, природы и количества введенного пластификатора.

Связь долговременной прочности с фазовым состоянием пластифицированного полимера отражается на концентрационной зависимости коэффициента  $\gamma$ , который, как  $\sigma$  и  $\lg \tau$  (рис. 3), изменяется в зависимости от объемной доли полимера экстремально (рис. 4). Сопоставление данных рис. 3 и 4 показывает, что диапазон концентраций, в котором наблюда-

ется увеличение прочности пластифицированного полимера (увеличение  $\sigma$  и  $\lg \tau$ , уменьшение коэффициента  $\gamma$ ), больше у аморфных систем, чем у кристаллических.

Представленные данные однозначно показывают, что увеличение доли аморфных областей и особенно полная аморфизация полимерной системы способствуют повышению прочности при введении пластификатора. Это

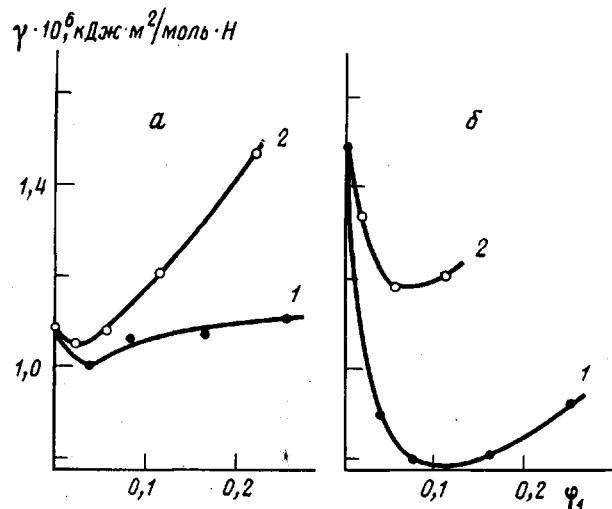


Рис. 4. Концентрационная зависимость структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  для кристаллического (a) и аморфного (б) ПК, пластифицированного ПХД (1) и ДБФ (2)

объясняется большей возможностью ориентации макромолекул аморфных областей в процессе деформирования, что приводит к усилению эффекта антипластификации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Штеркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
2. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 223 с.
3. Makaruk L. Polimery, 1974, № 3–4, S. 113.
4. Jackson W. L., Coldwell J. R. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211, 227.
5. Horsley R. A. In: Plastik Progress. L.: Iliffe and Sons, 1967, p. 77.
6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 600 с.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972. 96 с.
8. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967. 232 с.
9. Hermans P. H., Weidinger A. Makromolek. Chem., 1963, B. 64, № 1, S. 135.
10. Суворова А. И., Юрьева Л. Д., Егорова Л. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 247.
11. Карапатицкий А. М., Бокшицкий М. Н., Котрелев В. Н., Климов И. Я. Пласт. массы, 1971, № 3, с. 36.
12. Бокшицкий М. Н., Негрей Н. Ф., Знаменский Н. Н., Козлов П. В. Физико-химическая механика материалов, 1974, т. 10, № 2, с. 76.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
20.XII.1983