

УДК 541.64:532.77

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПЛАСТИФИКАЦИИ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

Соколова Л. В., Чеснокова О. А.

Рядом методов показано, что введение как структурного, так и молекулярного пластификатора не приводит к вырождению структурных переходов, характерных для статистического сополимера. На примере бутадиен-нитрильных сополимеров показано, что введение триоксиэтилен- α,ω -тритметакрилата в количестве 0,1 вес.% замедляет диффузионный перенос молекул пенетранта тем больше, чем выше содержание бутадиеновых звеньев в эластомере.

Ранее на примере бутадиен-стирольных (метилстирольных) сополимеров диффузионным методом [1], а также методами ИК-спектроскопии [2] и термомеханического анализа [3] было показано, что звенья менее гибкоцепного гомополимера (ПС, полиметилстирола), введенные в цепь гибкоцепного гомополимера, в частности эластомера — полибутадиена (ПБ), сегрегируют в матрице последнего, образуя фазу, температура стеклования T_c , которой совпадает с T_c менее гибкоцепного гомополимера [4]. Фаза менее гибкоцепного гомополимера в матрице эластомера выделяется независимо от характера распределения звеньев менее гибкоцепного гомополимера вдоль макроцепи. Размер и дефектность этой фазы зависят от характера распределения разнотипных звеньев вдоль макроцепи и условий приготовления образцов сополимера, определяющих, насколько полно происходит сегрегирование звеньев менее гибкоцепного гомополимера [3, 5].

В связи с этим представляло интерес рассмотреть влияние небольших количеств пластификаторов как молекулярных, так и структурных на особенности формирования фазы менее гибкоцепного гомополимера в матрице статистического сополимера.

В работе использовали бутадиен-нитрильные эластомеры: СКН-18 М, СКН-26 М, СКН-40 М и СКН-50 М, содержащие, согласно данным элементного анализа, 19,5, 30, 38 или 49 вес.% акрилонитрильных звеньев ММ эластомеров $(1,0-1,1) \cdot 10^3$. В качестве приближенной модели бутадиеновой части сополимеров использовали бутадиеновый каучук СКДЛ изомерного состава: 43,3% *цис*-1,4, 47% *транс*-1,4 и 9,7% 1,2-структур с $M_w=1,5 \cdot 10^6$. Эластомеры предварительно очищали переосаждением из соответствующих растворов метиловым спиртом.

Термомеханические кривые получали на приборе УИП-70 в интервале температур от -100 до 200° в режиме одноосного сжатия при постоянной нагрузке и скорости нагревания 1,25 град/мин. Напряжение одноосного сжатия варьировали в диапазоне $(6,5-8,1) \cdot 10^3$ МПа. Образцы готовили прессованием под давлением $203 \cdot 10^5$ Дж/м² при 60 и 100° в течение 5 ч.

Термограммы полимеров получали на микрокалориметре ДСМ-2 М при скорости сканирования 1–16 град/мин. Во всех случаях навеска образца составляла 0,043 г. В качестве калибровочного стандарта использовали высокочистые металлы — индий и ртуть. T_c полимеров находили экстраполяцией значений T_c к нулевому значению скорости сканирования микрокалориметра.

Скорость растворения кристаллического вещества — дифенилгуанидина (ДФГ), выбранного в качестве молекулярного зонда полимерной матрицы, определяли диффузионным методом [6]. Скорость растворения ДФГ характеризовали обратной величиной времени, за которое диаметр гранулы ДФГ уменьшается на 10%. Ошибка метода в определении скорости растворения ДФГ составляла $\pm 5\%$. ДФГ предварительно очищали перекристаллизацией из раствора в серном эфире.

Бутадиен-нитрильные сополимеры [5, 7], согласно данным ДСК и термомеханическому анализу, подобно бутадиен-стирольным эластомерам

Таблица 1

Температуры структурных переходов СКН по данным ДСК и термомеханического анализа

Эластомер	Условия отжига	Нагрузка, МПа	Температуры переходов												
			ΔT_c^1	T_c^1	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_c^2	T_9	T_{10}
СКН-18	120°, 5 мин	—	19	—	—	-18	-5	15	30	45	55	77	98	108	130
	-55°, 120 мин	—	20	-58	-35	-20	—	15	25	42	57	77	90	—	—
	60°, 5 ч	0,0065	10	-49	—	-22	—	—	20	48	—	—	105	121	163
	100°, 5 ч	0,0065	12	-49	—	-22	—	—	21	48	—	69	97	138	—
	120°, 5 мин	—	18	-59	-35	-45	-5	9	27	45	57	75	85	—	—
	60°, 5 ч	0,0065	7	-47	—	-26	—	—	29	48	—	76	97	—	—
СКН-26	120°, 5 мин	—	14	—	—	—	-5	15	27	47	61	80	90	112	145
	-40°, 120 мин	—	12	-36	—	-15	-5	15	25	42	57	75	90	120	142
	60°, 5 ч	0,0110	7	-34	—	-13	—	—	27	56	—	—	94	106	140
	100°, 5 ч	0,0065	7	-33	—	—	-3	—	36	—	—	—	95	107	—
	120°, 5 мин	—	13	-37	—	-15	-5	15	25	43	57	75	90	120	147
	60°, 5 ч	0,0065	8	-34	—	—	-7	—	—	55	—	76	97	—	—
СКН-40	120°, 5 мин	—	15	—	—	—	-3	17	25	47	65	80	95	110	130
	-30°, 120 мин	—	14	-26	-35	—	-3	15	25	42	55	75	90	110	—
	60°, 5 ч	0,0081	6	-23	—	-45	—	2	—	37	—	75	104	125	—
	100°, 5 ч	0,0084	7	-23	—	—	-4	5	—	40	—	65	96	121	141
	120°, 5 мин	—	16	-25	-35	—	-3	—	25	45	57	75	90	118	—
	60°, 5 ч	0,0065	9	-30	—	—	-3	—	—	56	—	71	90	118	—
СКН-50	60°, 5 ч	0,0065	7	0,5	—	—	—	—	21	41	—	—	89	137	162
СКДЛ	120°, 5 мин	—	10	—	-35	-20	-3	—	25	45	55	65	—	126	—
	60°, 5 ч	0,0124	4	-92	-40	-27	—	—	—	49	—	73	—	126	—

Примечание. Температуры переходов T_a и T_b , определенные ТМА, близки (в графике T_7 стоит прочерки).

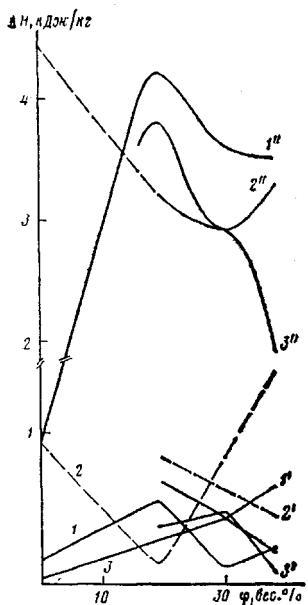


Рис. 1

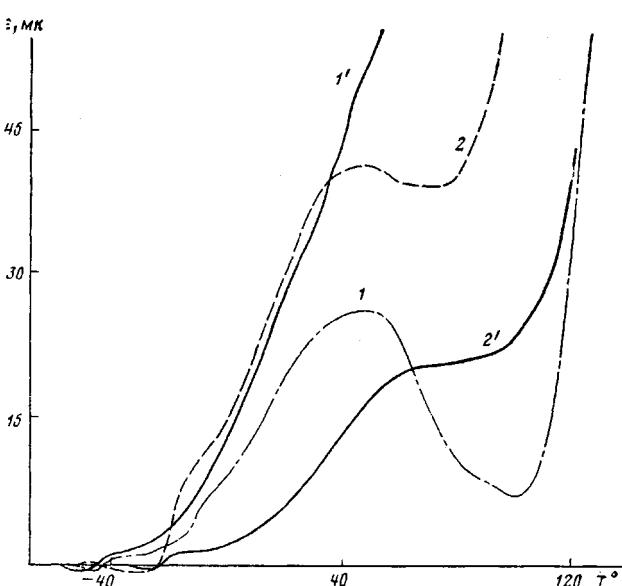


Рис. 2

Рис. 1. Влияние состава СКН (содержания акрилонитрила φ) (1, 2) и эластомеров, содержащих 0,1 вес.% ТГМ-3 (3), на теплопоглощение в области T_c^1 (1–3), 25° ($1'-3'$), T_c^1 – 150° ($1''$) и T_c^1 – 120° ($2'', 3''$). Образцы предварительно термостатировали при 120° в течение 5 мин (1, 3) и при температуре на ~10° ниже T_c^1 в течение 120 мин (2). Скорость сканирования 8 град/мин

Рис. 2. Термомеханические кривые образцов СКН-18 (1, 1') и СКН-40 (2, 2'), предварительно прогретых в прессе под давлением при 60 (1, 2) и 100° (1', 2') в течение 5 ч

[3, 4] имеют одну T_c^1 и узкий температурный интервал стеклования ПБ-фазы (табл. 1), что свидетельствует о статистическом характере распределения акрилонитрильных звеньев вдоль макроцепи. В области температур выше T_c^1 этими же методами обнаружен ряд высокотемпературных структурных переходов (табл. 1), температуры которых согласуются с данными диффузионного метода [5, 8] и ИК-спектроскопии [7]. Согласно данным ИК-спектроскопии [7, 9], эндотермический эффект в области 57° вызван распадом упорядоченных образований *цис*-1,4-бутадиеновых звеньев (переход T_6); в области 45° – распадом упорядоченных образований *транс*-1,4 бутадиеновых звеньев, построенных по типу кристаллической модификации I *транс*-1,4 ПБ (переход T_7); в области 77° – вращением вокруг диалильной связи *транс*-1,4 бутадиеновых последовательностей, способствующим формированию упорядоченных образований *транс*-1,4 бутадиеновых звеньев, построенных по типу кристаллической модификации II *транс*-1,4 ПБ (переход T_8), которые распадаются в области ~120° (переход T_9); в области 95° – размягчением полиакрилонитрильной фазы (переход T_c^2).

Формирование застеклованной полиакрилонитрильной фазы в матрице эластомера обусловливает определенную термодинамическую неравновесность СКН, что проявляется, в частности, во влиянии температуры отжига образца на величину энталпии его структурных переходов (рис. 1), в характере термомеханических кривых, полученных при небольших нагрузках (рис. 2). На термомеханических кривых исследованных СКН наблюдается дилатометрический эффект [10]. Аналогичная картина характерна и для бутадиен-стирольных сополимеров как со статистическим (ДССК-18, СКС-30), так и с микроблочным (ДССК-65, ДССК-85) распределением стирольных звеньев [3].

Формирующиеся в матрице статистического сополимера образования однотипных звеньев термодинамически устойчивы, о чем свидетельствуют эндотермические эффекты на термограммах в области температур выше

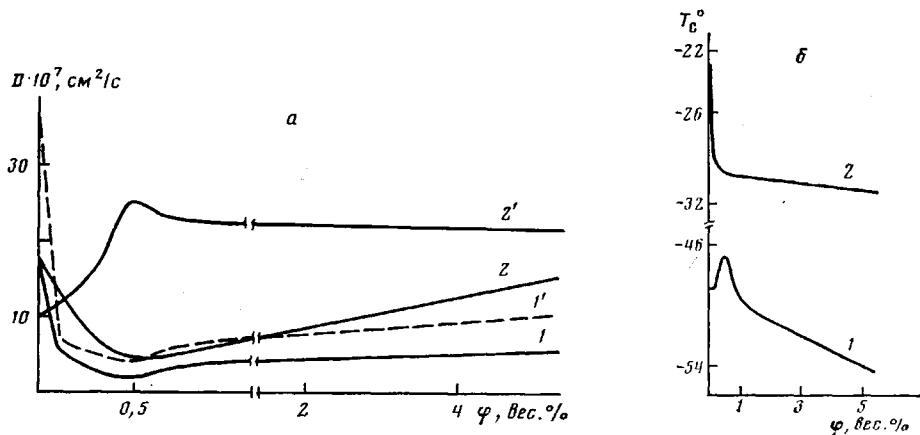


Рис. 3. Влияние содержания ТГМ-3 на коэффициент диффузии ДФГ (а) и на T_c^1 ПБ-фазы (б) в СКН-18 (1, 1') и СКН-40 (2, 2'). а: $T=74$ (1, 2) и 94° (1', 2')

T_c^1 . Условия формирования этих образований в эластомере влияют на размер и (или) их количество и соответственно на величину энталпии обнаруженных структурных переходов. Так, предварительное термостатирование образцов СКН при температуре максимальной скорости релаксации ПБ-фазы (на $\sim 10^\circ$ ниже T_c^1 , табл. 1) приводит к возрастанию величины теплопоглощения в интервале $T_c^1 - 90^\circ$ (рис. 1) и появлению дополнительных переходов: T_1 для СКН-18 и СКН-40 и T_2 для СКН-26, характерных для СКДЛ (табл. 1).

Следует отметить, что T_c^1 зависит от содержания акрилонитрильных звеньев в СКН, тогда как T_c^2 — не зависит (табл. 1), как и в случае статистических бутадиен-стирольных сополимеров [4]. Очевидно, кинетическая гибкость фрагментов цепей ПАН-фазы сополимеров не изменяется при введении бутадиеновых звеньев. Влияние последних проявляется лишь в скорости формирования и дефектности ПАН-фазы СКН [5, 7, 8]. В то же время кинетическая гибкость фрагментов ПБ-цепи понижается в результате их химической связи с застеклованной ПАН-фазой СКН (табл. 1).

Рассмотрим, как в такой сложной по структуре матрице статистического сополимера может распределяться пластификатор. В качестве низкомолекулярной добавки для бутадиен-нитрильных эластомеров использовали триоксиэтилен- α, ω -триметакрилат (ТГМ-3), который вводили в эластомер на лабораторных микровальцах. Вязкость ТГМ-3 составляла 7,8 сП. Предварительную термообработку пластифицированных эластомеров проводили при 60° в течение 2 ч.

ТГМ-3 обладает разной растворимостью в СКН: он несовместим с СКН-18, тогда как для систем СКН-26 — ТГМ-3 и СКН-40 — ТГМ-3 величина ВКТР составляет 48 и 36° соответственно [11, 12]. Другими словами, ТГМ-3 для СКН-18 может быть структурным пластификатором, тогда как для СКН-40 в области температур $> 36^\circ$ — молекулярным [13]. О неодинаковом характере изменения структуры СКН в присутствии ТГМ-3 свидетельствуют данные ДСК (рис. 1) и термомеханического анализа (табл. 1): в случае СКН-40 введение 0,5 вес.% ТГМ-3 приводит к понижению T_c^1 ПБ-фазы, тогда как в случае СКН-18 при этой концентрации пластификатора наблюдается увеличение T_c^1 (рис. 3). Температура размягчения ПАН-фазы СКН при этом не изменяется (табл. 1). Согласно данным ДСК и термомеханического анализа, пластификатор наиболее заметно влияет на структурные переходы ПБ-фазы статистических сополимеров (табл. 1, рис. 1). Так, введение 0,1 вес.% ТГМ-3 приводит к резкому возрастанию теплопоглощения в области 15° в случае СКН-26 (от 0,2 до 0,68 кДж/кг) и особенно в случае СКН-18 (от 0,45 до 1,7 кДж/кг). В последнем максимум поглощения смещается от 15 до 9° . Термограмма СКН-40, пластифицированного 0,1 вес.% ТГМ-3, отличается незначительным теплопоглощением в этой области. Можно допустить, что ТГМ-3 явля-

Таблица 2

Энергетические параметры процесса растворения ДФГ в СКН

Тип эласто- мера	Темпера- тура, °	E_p	E_D	H_p^*	$D \cdot 10^7$, см²/с	$\varphi, \%$	E_p	E_D	H_p	$D \cdot 10^7$, см²/с	$\omega, \%$	E_p	E_D	H_p^*	$D \cdot 10^7$, см²/с	$\omega, \%$										
		кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль			кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль												
		блочные образцы						образцы, пластифицированные						0,1 вес. % ТГМ-3				5 вес. % ТГМ-3								
блочные образцы																										
СКН-18	55	78	65,1	12,8	4,8	9,4	76,2	61,8	10,7	2,16	23,8	73,3	61,8	9,9	1,8	33,2										
	75	49,9	28,4	17,7	18,7	3,5	76,2	61,8	17,1	7,7	12,2	73,3	64,8	12,8	6,6	16,6										
	105	49,9	—	48,3	17,7	—	79,5	43,3	28,0	15,7	0,5	80,0	43,3	35,0	18,2	0,1										
СКН-26	55	78,8	65,1	12,8	11,2	14,2	80,3	68,4	10,3	1,2	57,3	93,9	66,7	17,0	1,3	47,0										
	75	48,2	13,2	37,5	38,1	8,9	80,3	49,4	18,1	4,8	22,0	93,9	61,0	13,2	7,0	21,7										
	105	67,6	—	48,2	18,6	—	76,0	42,0	33,8	8,4	12,7	98,0	49,0	33,8	13,0	7,2										
СКН-40	55	77,1	65,1	12,8	13,2	17,8	75,8	72,9	10,4	1,1	67,3	143,4	118,6	30,9	0,9	31,0										
	75	50,4	16,7	37,1	35,1	8,3	74,6	59,7	13,6	3,8	22,7	90,6	70,0	13,2	6,7	20,0										
	105	64,4	—	47,8	9,9	—	96,0	68,4	17,0	12,2	16,1	70,0	49,4	42,8	25,5	3,4										
СКДЛ	55	82,5	76,5	6,2	3,7	27,5	76,6	44,0	33,1	1,9	22,7	—	—	—	—	—										
	75	66,0	45,0	15,9	4,5	18,3	76,6	24,0	53,1	4,9	15,8	—	—	—	—	—										
	105	64,0	33,8	27,4	14,0	5,2	83,0	56,1	27,2	20,7	3,9	—	—	—	—	—										

* Термодинамическая теплота растворения ленетранта.

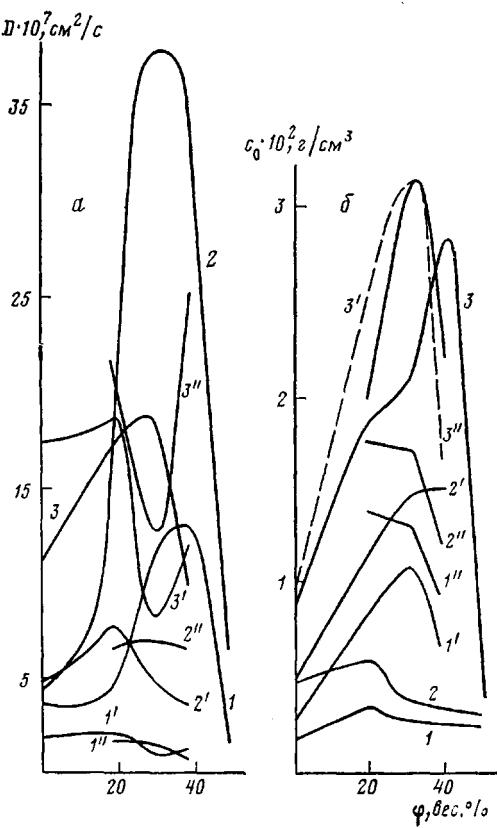


Рис. 4. Влияние состава СКН ($1-3$) и эластомеров, пластифицированных 0,1 ($1'-3'$) и 5 вес.% ТГМ-3 ($1''-3''$), на коэффициент диффузии (а) и равновесную растворимость ДФГ (б)

ется структурным пластификатором для ПБ-фазы и молекулярным — для ПАН-фазы СКН.

О неодинаковом характере влияния молекул ТГМ-3 на ПБ- и ПАН-фазы статистических сополимеров свидетельствуют данные диффузионного метода. Коэффициент диффузии D и равновесная растворимость c_0 пенетранта в СКН-18 с увеличением содержания ТГМ-3 изменяется экстремально. Наименьший по величине D наблюдается при концентрации ТГМ-3, равной 0,5 вес.%, как при 75° , так и при 94° , т. е. в области температур ниже и выше T_c^2 СКН-18 (рис. 3). В случае СКН-40, где содержание бутадиеновых звеньев меньше, размягчение ПАН-фазы приводит к инверсии зависимостей D и c_0 ДФГ от содержания пластификатора (рис. 3), что указывает на избыточный прирост свободного объема матрицы в результате реализации этого перехода. Наибольшее изменение свободного объема матрицы СКН-40, как и в случае СКН-18, происходит при введении 0,5 вес.% ТГМ-3 (рис. 3).

Температурные зависимости скорости растворения ДФГ в СКН-18, СКН-26, СКН-40, содержащих 0,1 и 5 вес.% ТГМ-3, в интервале $45-110^\circ$ имеют линейный характер и подчиняются уравнению Аррениуса. Скорость растворения ДФГ в СКН-18 изменяется скачкообразно в области $80-85^\circ$, в СКН-26 — $80-90^\circ$, тогда как в СКН-40 в области $55-60$, $80-90^\circ$ (0,1 вес.% ТГМ-3) и $50-55$ (T_b - и T_f -переходы), $65-70$ (T_s -переход) и $80-90^\circ$ (T_c^2) (5 вес.% ТГМ-3), что соответствует обнаруженным температурам переходов (табл. 1). Введение 0,1 вес.% ТГМ-3 не изменяет характера зависимости величины кажущейся энергии активации растворе-

ния E_p ДФГ от состава сополимера, наблюдаемого ранее при диффузии пленетрантов: ДФГ [5], альтакса и серы [8] в СКН. Величина E_p ДФГ в области температур $<T_c^2$ перехода не зависит от состава эластомера (табл. 2). В результате перехода T_c^2 значение E_p увеличивается и появляется зависимость ее от состава сополимера. Введение ТГМ-3 в количестве 5 вес.% приводит к появлению зависимости величины E_p от состава сополимера в исследованном интервале температур (табл. 2).

Значения D ДФГ в СКН-18, содержащем 0,1 и 5 вес.% ТГМ-3, с ростом температуры увеличивается скачкообразно в области 80–85°. Энергия активации диффузии E_D ДФГ при этом уменьшается (табл. 2). Величина c_0 ДФГ в СКН-18, содержащем ТГМ-3, увеличивается с повышением температуры скачкообразно дважды: в области 55–60 и 80–85°, т. е. введение ТГМ-3 в СКН-18 приводит к смещению температуры перехода T_7 от 65–70 [9] до 55–60°. Температура T_c^2 -перехода при этом не изменяется. Смещение температуры T_7 -перехода, наибольшее падение D ДФГ и соответственно наибольший прирост объемного содержания образований, непроницаемых для молекул пенетранта ω в интервале 45–80°, свидетельствует о том, что под влиянием молекул пластификатора в матрице СКН-18 происходит преимущественная достройка упорядоченных областей бутадиеновых звеньев вследствие частичного распада ПАН-фазы (рис. 4, табл. 2).

Значения D и c_0 ДФГ в пластифицированном СКН-40 с ростом температуры увеличиваются скачкообразно трижды: в области 50–55, 65–70 и 80–90° (5% ТГМ-3) и 57–60, 80–90° (0,1% ТГМ-3). Таким образом, введение ТГМ-3 приводит к смещению температуры переходов T_7 и T_8 по сравнению с непластифицированным СКН-40, что указывает на дополнительное сегрегирование *цис*-1,4 и *транс*-1,4 бутадиеновых звеньев под влиянием пластификатора [5]. Однако смещение температуры T_c^2 перехода и расширение его температурного интервала в СКН-40 при введении ТГМ-3, большие значения ω и рост D пенетранта при температурах $>T_c^2$ (рис. 4, табл. 2) в отличие от СКН-18 свидетельствуют о преобладающем влиянии молекул пластификатора на достройку ПАН-фазы в этом эластомере.

СКН-26 занимает в рассмотренном ряду эластомеров промежуточное положение: D и c_0 ДФГ в пластифицированном эластомере с ростом температуры изменяются скачкообразно дважды: в области 60–65 (5% ТГМ-3), 65–70 (0,1% ТГМ-3) и 80–90° (табл. 2). Другими словами, пластификация СКН-26 приводит к смещению температур T_7 и T_c^2 переходов. Рост значений E_D ДФГ с ростом объемного содержания непроницаемых для молекул пенетранта образований и резкое уменьшение D ДФГ в интервале 45–80°, смещение температуры T_7 перехода свидетельствуют о влиянии молекул ТГМ-3 на бутадиеновую часть сополимера. С другой стороны, значения ω в области температур $>T_c^2$, расширение температурного интервала T_c^2 перехода указывают на влияние ТГМ-3 на ПАН-фазу сополимера, но выраженную в меньшей степени, чем в случае СКН-40 (рис. 3, табл. 2).

Различное по характеру влияние ТГМ-3 на структуру СКН проявляется и в характере зависимостей D ДФГ от состава пластифицированных сополимеров: если для непластифицированных СКН наибольший D отмечается для СКН-26 в интервале 60–110°, то введение уже 0,1 вес.% ТГМ-3 приводит к тому, что наибольший D ДФГ в СКН-18 (рис. 4). Экстремальный характер зависимости D ДФГ от состава СКН свидетельствует о том, что более стабильные образования (упорядоченные микрообласти *транс*-1,4 бутадиеновых звеньев и ПАН-фаза) остаются непроницаемыми для молекул пенетранта и пластификатора и в области температур выше T_c^2 .

Следует отметить, что значения D ДФГ в интервале 30–80°, особенно в случае 5% ТГМ-3, близки для СКН-18, с которым ТГМ-3 несовместим, и для СКН-26, СКН-40, с которым он совместим [11, 12]. Последнее указывает на то, что молекулярное растворение ТГМ-3 в СКН-26 и СКН-40 происходит исключительно в неупорядоченной части их матрицы и зна-

чения ВКТР, определенные ранее [11] для этих систем, относятся скорее к неупорядоченной части их матрицы.

Значения c_0 ДФГ в СКН, содержащих 5% ТГМ-3, выше, чем в случае 0,1% ТГМ-3 для СКН-18 во всей исследованной области температур (40–110°), для СКН-26 в области температур $<T_c^2$ перехода и для СКН-40 – в области температур $<T_g$ перехода (рис. 4). Очевидно, при температурах $<T_g$ перехода во всех СКН существует фаза ТГМ-3, где растворимость ДФГ выше, чем в эластомере. С ростом температуры растворимость ТГМ-3 увеличивается и его фаза исчезает в СКН-40 в период T_g -перехода, в СКН-26 – T_c^2 -перехода, в СКН-18 сохраняется во всем исследованном интервале температур.

Молекулы ТГМ-3 в матрице СКН заполняют лишь неупорядоченную ее часть, не проникая внутрь существующих упорядоченных образований *цис*-1,4 и *транс*-1,4 бутадиеновых звеньев и тем более в застеклованную фазу ПАН-звеньев. Молекулы ТГМ-3 не просто заполняют свободный объем неупорядоченной части матрицы эластомера, но находясь у поверхности плотноупакованных образований однотипных звеньев изменяют межмолекулярное взаимодействие в граничных слоях, что облегчает конформационные перестройки фрагментов макроцепей сополимеров в этой части матрицы, и приводит к изменению размера плотноупакованных областей (особенно при введении 0,1% ТГМ-3) (табл. 2, рис. 1). Соответственно различие между структурным и молекулярным пластификатором заключается, по-видимому, в степени изменения свободного объема в граничных слоях плотноупакованных образований [14].

Анализ данных ДСК, термомеханического анализа и диффузионного метода показывает, что введение пластификатора в количестве ≤ 5 вес.% не приводит к вырождению каких-либо структурных переходов, характерных для статистического сополимера. Очевидно, пластификацию можно рассматривать как вид модификации структуры полимерной матрицы, сопровождающейся изменением вклада тех или иных структурных переходов под влиянием низкомолекулярной добавки. В случае статистического сополимера такая добавка может быть одновременно структурным пластификатором для одной его фазы и молекулярным – для другой. Суммарное изменение структуры матрицы статистического сополимера под влиянием добавки определяется соотношением этих фаз, как это имеет место для бутадиен-нитрильных эластомеров. Так, в случае СКН-18 введение ТГМ-3 приводит к интенсивной перестройке ПБ-части матрицы, тогда как в случае СКН-40, наоборот, ПАН-части. В случае СКН-26 происходит заметная перестройка как ПБ-, так и ПАН-части матрицы, но вклад первой больше, чем второй. При этом ТГМ-3 является структурным пластификатором для ПБ-фазы и молекулярным для ПАН-фазы СКН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 6, с. 1297.
2. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1544.
3. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. Каучук и резина, 1983, № 8, с. 8.
4. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. Коллоид. журн., 1984, т. 46, № 4, с. 823
5. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 314.
6. Гришин Б. С., Туторский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 16, № 7, с. 1514.
7. Соколова Л. В., Данченко А. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2713.
8. Соколова Л. В., Коновалова О. А., Шершнев В. А. Коллоид. журн., 1982, т. 44, № 4, с. 713.
9. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Николаева О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 352.
10. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979, с. 11.
11. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 464.

12. Тагер А. А., Кириллова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2234.
13. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982, с. 93.
14. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. В кн.: Докл. междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984, А-38.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24.VI.1985

ON SOME FEATURES OF PLASTICIZATION OF RANDOM COPOLYMERS

Sokolova L. V., Chesnokova O. A.

Summary

It has been shown by several methods that introducing both structural and molecular plasticizers does not result in the degeneracy of structural transitions being characteristic for random copolymers. Addition of 0.1 weight % of trioxyethylene- α , ω -trimethacrylate to butadiene-nitrile copolymers retards the diffusional transfer of the penetrant molecules. The effect of retardation is increased with increasing of the butadiene units content.