

ЛИТЕРАТУРА

1. Копылов В. В., Новиков С. Н., Оксентьевич Л. А., Гефтер Е. Л., Короткевич С. Х., Рило Р. П. // Полимерные материалы с пониженной горючностью/Под ред. Праведникова А. Н. М., 1986. С. 71.
2. Burleigh P. H., Namet P. C., Moore P. O., Jay T. A. // J. Fire Retard Chem. 1980. V. 7. № 1. P. 47.
3. Гитина Р. М., Оксентьевич Л. А., Кузнецов А. А., Данилина Л. И., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д., Богачев Ю. С., Копылов В. В., Новиков С. Н., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1060.
4. Мадорский С. // Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. С. 44.
5. Dodson B., McNeil I. C. // J. Polymer Sci. A-1. 1976. V. 14. № 2. P. 353.
6. McNeil I. C., Stevenson W. T. K. // Polymer Degrad. and Stab. 1985. V. 10. P. 211.
7. Pitts J. J. // J. Fire and Flammab. 1972. V. 3. P. 51.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26.VI.1987

УДК 541.64:539.2

К ВОПРОСУ ОБ АНТИПЛАСТИФИКАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К.

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных эффекту антипластификации полимеров [1–5]. Несмотря на большой экспериментальный материал, механизм этого явления выяснен неполностью. Тем не менее очевидно, что эффекты как пластификации, так и антипластификации связаны со способами взаимодействия молекул пластификатора с полимерной матрицей и в связи с этим — с ее структурной организацией.

Проведенные к настоящему времени исследования структуры аморфных полимеров дают возможность говорить о наличии в них элементов упорядоченности [6]. Эту точку зрения подтверждают полученные ранее результаты [7], позволяющие рассматривать стеклование аморфных полимеров как двухстадийный процесс, связанный с их микрогетерогенностью на сегментальном уровне. Для ряда полимеров показано наличие двух характерных температур: T_c , при которой размораживается сегментальная подвижность в плотноупакованных кластерах, и T_c' , составляющей для разных полимеров (0,85–0,94) T_c и обусловленной реализацией сегментальной подвижности в менее плотноупакованных межкластерных областях. В частности, для ПК были получены значения $T_c=423$ и $T_c'=373$ К. Был также сделан вывод о том, что основная часть свободного объема полимера сосредоточена в межкластерных областях [8].

В настоящей работе методом обращенной газовой хроматографии было исследовано влияние пластификации на переходы в области стеклования ПК ($M_r=35 \cdot 10^3$) на основе бисфенола А.

В качестве пластификаторов использовали диэтилфталат (ДЭФ) и дибутилфталат (ДБФ), которые вводили в необходимом количестве в ПК при приготовлении хроматографической насадки из общего растворителя — хлороформа. Методики приготовления образцов, проведения измерений и обработки результатов описаны в работах [8, 9]. Исследование контрольных образцов методом широкогоугловой рентгеновской дифрактометрии показало отсутствие в них кристалличности во всем диапазоне концентраций введенных пластификаторов.

Диаграммы удерживания при использовании в качестве пробы бензола для трех образцов ПК, содержащих 0, 0,01 и 0,05 объемных долей ДБФ,

приведены на рис. 1. Как и для непластифицированного ПК (кривая 1), на кривой 2 присутствуют два перегиба, соответствующие переходам при T_c и T_c' . На рис. 2 представлены зависимости этих температур от объемной доли пластификатора x . Из приведенных зависимостей следует, что эти температуры при введении пластификатора меняются в противоположную сторону: T_c уменьшается, а T_c' растет. Зависимость T_c от x соответствует правилу Каргина – Малинского и совпадает как с нашими результатами термомеханического анализа, так и с данными работы [10] для системы ПК–ДБФ.

Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Влияние, оказываемое молекулами пластификатора, существен-

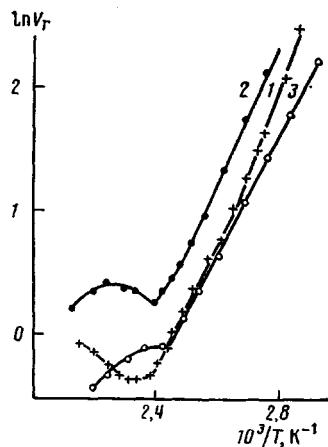


Рис. 1

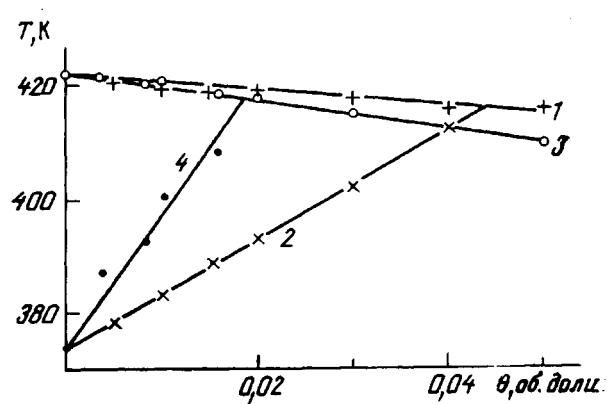


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы удерживания для образцов поликарбоната, содержащих 0 (1); 0,01 (2) и 0,05 об. долей ДБФ (3)

Рис. 2. Зависимость T_c (1, 3) и T_c' (2, 4) ПК от объемной доли θ ДЭФ (1, 2) и ДБФ (3, 4)

но зависит от места их локализации в полимерной матрице. Часть молекул, находящаяся в кластерах, нарушает в них плотную упаковку сегментов, уменьшая тем самым их энергию взаимодействия и соответственно понижая температуру размораживания подвижности этих сегментов T_c . В то же время другая часть молекул пластификатора, локализуясь в областях рыхлой упаковки, блокирует свободный объем этих областей и увеличивает в них энергию взаимодействия сегментов. Оба эти фактора (наряду с возможной переупаковкой сегментов) вызывают уменьшение сегментальной подвижности и тем самым увеличение температуры T_c' . Это же ограничение подвижности сегментов в межклластерных областях приводит к появлению избыточных (по сравнению с исходным полимером) значений механических свойств, что в совокупности со снижением температуры стеклования составляет сущность антипластификации [11].

Для обоих пластификаторов, использованных в настоящей работе, зависимости T_c и T_c' от x смыкаются в области $x=0,02-0,04$, т. е. при тех количествах введенного пластификатора, при которых обычно имеет место переход от антипластификации к пластификации. При более высоких концентрациях пластификатора для диаграмм удерживания характерно наличие только одной температуры T_c (рис. 1, кривая 3). Это свидетельствует о том, что при заполнении избыточного свободного объема межклластерных областей дальнейшее введение пластификатора приводит к увеличению свободного объема полимерной матрицы и тем самым к сни-

жению температуры стеклования при одновременном уменьшении значений механических свойств, т. е. к сочетанию эффектов, характерных для пластификации.

Полученные результаты позволяют предположить, что эффект антипластификации прямо связан с микрогетерогенностью на сегментальном уровне структуры аморфных полимеров, причем температура стеклования определяется влиянием молекул пластификатора на сегменты макромолекул в кластерах, а механические проявления антипластификации — влиянием этих молекул на взаимодействие сегментов в рыхлоупакованных межкластерных областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1148.
2. Звонкова Е. М., Звонков В. В., Кербер М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 595.
3. Кузьмин В. П., Перепечко И. И., Звонкова Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 152.
4. Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Извозчикова В. А., Авербах Н. Ю., Монич И. М., Бубнова Л. П., Пупукина Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1617.
5. Frenkel S. // Acta Polymerica. 1983. В. 34. № 8. С. 499.
6. Привалко В. П. // Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
7. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1140.
8. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 24. № 8. С. 610.
9. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 416.
10. Суворова А. И., Иканина Т. Т., Тагер А. А., Калегина Л. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27, № 4. С. 256.
11. Козлов П. В., Папков С. П. // Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
30.VI.1987

УДК 541.64:543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ СОВМЕСТИМОСТИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ ПУТЕМ СОВМЕСТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО И ТЕРМООПТИЧЕСКОГО МЕТОДОВ

Барашков О. К., Барштейн Р. С.

Величина предела совместимости, под которой следует понимать равновесное содержание пластификатора в пластифицированной полимерной композиции, характеризует концентрационную область, внутри которой композиция сохраняет гомогенность на молекулярном уровне неограниченно долгое время.

В настоящее время в литературе имеются фазовые диаграммы для ряда систем ПВХ — пластификатор [1—7]. По фазовым диаграммам легко найти пределы совместимости для тех температур, при которых эксплуатируются полимерные композиции.

В работе [8] было показано, что бинодаль для систем полимер — олигомер может быть построена, если воспользоваться величинами термоди-