

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-

намического взаимодействия, вычисленными по уравнению

$$\chi = \chi_n + \chi_s = \frac{V_m}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \chi_s, \quad (1)$$

где χ — термодинамический параметр взаимодействия, χ_n — энталпийная составляющая параметра взаимодействия, χ_s — энтропийная составляющая параметра взаимодействия, V_m — мольный объем олигомера, δ_1 — параметр растворимости олигомера, δ_2 — параметр растворимости полимера, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Величины δ в цитируемой работе были вычислены с помощью метода групповых вкладов. Величины χ_s были получены следующим образом: по экспериментальным значениям составов сосуществующих фаз при 50° по уравнению бинодали вычисляли величину χ , параметр χ_n вычисляли по уравнению (1), после чего, подставив полученные значения χ и χ_n в уравнение (1), вычисляли χ_s .

Таким образом, зная величину χ_s для данной системы полимер — пластификатор, величины V_m и δ пластификатора, можно вычислить температурную зависимость χ и соответственно определить величину предела совместимости при нужной температуре.

Особенностью структуры пластифицированного ПВХ является наличие трехмерной сетки, узлами которой служат кристаллиты ПВХ [9, 10]. Расчет изменения химического потенциала пластификатора, растворяющегося в ПВХ, $\Delta\mu$ должен производиться в связи с этим по уравнению Флори — Ренера [11]. При равновесном набухании, когда $\Delta\mu=0$, имеем

$$\ln \varphi_{пл} + \varphi_{ПВХ} + \chi \varphi_{ПВХ}^2 + \frac{1,4 V_m}{M_k} \left(\varphi_{ПВХ}^{1/2} - \frac{\varphi_{ПВХ}}{2} \right) = 0. \quad (2)$$

где $\varphi_{пл}$, $\varphi_{ПВХ}$ — объемная доля пластификатора и ПВХ соответственно, M_k — величина ММ отрезка цепи ПВХ, соединяющего два кристаллита.

Для определения χ в системах ПВХ — пластификатор, как правило, используется метод, предложенный в работе [12]. Величины χ , полученные с помощью этого метода, соответствуют характерной для каждого пластификатора фиксированной температуре. Располагая величинами χ для данной системы по уравнению (1) можно вычислить величину χ_s , если известны величины δ пластификаторов и ПВХ. Как следует из уравнения (1), этого достаточно, чтобы вычислить величину χ , а, следовательно, по уравнению (2) и величину предела совместимости при заданной температуре.

В настоящей работе использованы значения δ , χ , χ_s для систем ПВХ — пластификатор, взятые из работы [13], в которой эти величины были определены методом обращенной газовой хроматографии и термооптическим методом.

Величины пределов совместимости рассчитывали по уравнению (2) для 20° . Величина M_k , входящая в уравнение (2), взята из работы [14]. В табл. 1 проведено сопоставление величин равновесных объемных долей φ для 11 систем ПВХ — пластификатор при 20° , вычисленных по уравнению (2), с литературными данными для тех же систем. Как видно, в большинстве случаев наблюдается хорошее соответствие вычисленных и литературных данных. Наибольшее расхождение наблюдается для систем ПВХ — ППА-12 и ПВХ — ПДЭА-4.

В табл. 2 представлены величины пределов совместимости, вычисленные по уравнению (2), для ряда систем ПВХ — пластификатор, фазовые диаграммы которых в литературе отсутствуют.

В работе [8] показано, что на достоверность вычисленных с помощью уравнения (1) величин пределов совместимости не влияет имеющая место в системах полимер — олигомер концентрационная зависимость χ . Этот факт, а также близость вычисленных по уравнению (2) пределов совмести-

Таблица 1

Сопоставление величин пределов совместимости пластификаторов с ПВХ, вычисленных по уравнению (2) с величинами, полученными интерференционным микрометодом (I) и методом измерения величины равновесного набухания (II)

Пластификатор	χ_{20°	$\frac{1,4 \cdot V_M}{M_K}$	Φ		$\Delta\Phi$
			по уравнению (2)	литературные данные	
Дибутилфталат	-0,15	0,150	0,68	0,70 (II)	-0,02
Диоктилфталат	+0,11	0,223	0,55	0,57 (I)	-0,02
Диоктиладипинат	+0,61	0,224	0,36	0,39 (II)	-0,03
Диоктилсебацинат	+1,03	0,260	0,21	0,24 (II)	-0,03
Диоктиловый эфир 1, 10 декандикарбоновой кислоты	+1,06	0,282	0,19	0,16 (II)	+0,03
Трикрезилфосфат	+0,15	0,182	0,56	0,51 (II)	+0,05
ППА-4	-0,54	0,409	0,58	0,56 (I)	+0,02
ППА-7	-0,72	0,673	0,50	0,50 (I)	0
ППА-12	-0,75	1,12	0,38	0,46 (I)	-0,08
ПДЭА-4	+0,13	0,459	0,42	0,36 (I)	+0,06
ПАС-22	-0,14	0,461	0,48	0,46 (I)	+0,02

Примечание. ППА-4, ППА-7; ППА-12 — дибутиловые эфиры полипропиленгликольадипината; ПДЭА-4 — дибутиловый эфир полидизтиленгликольадипината; ПАС-22 — дибутиловый эфир полидизтиленгликольадипинатсебацината.

Таблица 2

Величины пределов совместимости пластификаторов с ПВХ, вычисленные по уравнению (2)

Пластификатор	χ_{20°	$\frac{1,4 \cdot V_M}{M_K}$	Φ_{20°
Дигексилфталат	-0,09	0,187	0,65
Бутилбензилфталат	+0,10	0,157	0,61
Диалкилфталат 810	+0,29	0,239	0,49
Диоктилтерефталат	+0,45	0,218	0,44
Дизододецилфталат	+0,79	0,298	0,28
Диалкиладипинат 810	+0,74	0,240	0,31
Дибутилцеллозольвадипинат	+0,41	0,243	0,43
Дибутилцеллозольв 1,10 декандикарбоновой кислоты	+0,65	0,290	0,33
Дибутиловый эфир 1,10 декандикарбоновой кислоты	+0,14	0,208	0,56
Дибутилтетрабромфталат	-0,16	0,180	0,66
Диоктилтетрабромфталат	+0,39	0,259	0,43

ности для систем ПВХ — пластификатор с определенными независимыми методами, свидетельствуют о достоверности предложенного способа определения совместимости пластификаторов с ПВХ.

ЛИТЕРАТУРА

- Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Т. В., Зырянова А. В., Сорокина И. И., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 910.
- Абдеев Н. Н., Чалых А. Е., Мойса Ю. Н., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 945.
- Тагер А. А., Адамова Л. В., Вшивков С. А., Иканина Т. В., Извозчикова В. А., Суворова А. И., Разинская И. Н., Штаркман Б. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 731.
- Суворова А. И., Мелентьев Ю. И., Белова Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 287.
- Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Иканина Т. В., Родионова Т. А., Суворова А. И., Эльбойм С. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1444.
- Чалых А. Е., Комарова Т. П., Абдеев Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1071.
- Мойса Ю. Н., Барштейн Р. С. // Пласт. массы. 1983. № 1. С. 52.

8. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
9. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. С. 248.
10. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. С. 223.
11. Рафиков С. Р., Будров В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 328.
12. Anagnastopoulos C. E., Coran A. Y., Ganrath H. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1960. V. 4. № 11. P. 181.
13. Баращиков О. К., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 306.
14. Cesscoruli G., Pizzoli M., Scandola M., Pezzin G. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 4. P. 107.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
1.VII.1987

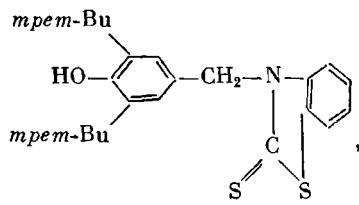
УДК 541.64:547.78

N-(4-ОКСИ-3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛБЕНЗИЛ)БЕНЗИАЗОЛТИОН-2 — ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СТАБИЛИЗАТОР ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мукменева Н. А., Кадырова В. Х., Демидова В. М.,
Лугова Л. И., Черезова Е. Н., Черкасова О. А.,
Антонова Л. В.

Моделирование лежащих в основе стабилизации полимеров химических процессов — один из путей создания эффективных добавок целенаправленного действия.

С этих позиций в работе проведено изучение реакционной способности N-(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)бензиазолтиона-2



синтезированного по методике [1].

Для оценки активности соединения I в процессах подавления вырожденного разветвления исследована модельная реакция с гидропероксидом изопропилбензола методом полярографии в хлорбензоле при 80–100° [2].

Было обнаружено явление катализа реакций, что подтверждается ступенчатым добавлением в реакционную систему гидропероксида по мере его расходования. Индукционные периоды на кинетических кривых расходования гидропероксида изопропилбензола резко сокращаются с повышением температуры ($\tau_{80^\circ}=140$ мин, $\tau_{90^\circ}=50$ мин, $\tau_{100^\circ}=15$ мин).

Изучение брутто-расхода гидропероксида показало, что реакция идет по первому порядку с $k_{100^\circ}=0,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и характеризуется высоким стехиометрическим коэффициентом ($v=2 \cdot 10^3$).

Ингибиование свободнорадикального окисления соединением I оценивали в условиях инициированного окисления стирола в присутствии инициатора — азоизобутиронитрила при 50° по методике [3].