

О.В. Манченко, В.В. Нижник

## ХІМІЧНА ПЛАСТИФІКАЦІЯ ЖОРСТКОЛАНЦЮГОВОГО ПОЛЯРНОГО ПОЛІМЕРУ З БІЧНИМИ ГРУПАМИ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Досліджена хімічна пластифікація жорстколанцюгового полімеру з бічними групами – поліакрилонітрилу (ПАН). Хімічну пластифікацію ПАН здійснювали шляхом кополімеризації акрилонітрилу з іншими мономерами: метакриловими естерами вінілацетатом, вінілбензоатом, стиролом, вінілбутиловим етером. Визначені та проаналізовані параметри поліакрилонітрилу (ПАН), полімерів-модифікаторів та їх макромолекул – поліметилметакрилату (ПММА), полібутилметакрилату (ПБМА), полівінілацетату (ПВА), полівінілбензоату (ПВБ) полістиролу (ПС), полівінілбутилового етеру (ПВБЕ). Показано, що можливим методом хімічної пластифікації жорстколанцюгового полярного полімеру – ПАН є зменшення кількості його полярних ланок та середнього дипольного моменту ланок в кополімері.

Явища в полімері, що притаманні пластифікації, проявляються в зниженні температури переходу полімеру з одного фізичного стану в інший, зміні його фізико-механічних і діелектричних характеристик. Вони можуть бути викликані не тільки введенням в полімер додаткового компонента – пластифікатора, але й зміною хімічного складу ланцюгів макромолекул в процесі полімеризації, або при полімераналогічних перетвореннях. Остання пластифікація носить назву хімічної. Головним критерієм ефективності хімічної пластифікації є міра зниження температури склування полімеру ( $T_c$ ). Для полімеру в склоподібному стані пластифікація може бути виявлена також за зменшенням його енергії когезії ( $E_{\text{ког}}$ ), модуля пружності при зсуві ( $G_a$ ) або розтязі, температури розвитку дипольно-сегментального руху ( $T_{\text{гд макс}}$ ).

Вважається, що причиною ефекту хімічної пластифікації є збільшення кінетичної гнучкості ланцюгів полімеру завдяки зменшенню потенційного бар'єра молекулярного обертання ланок

через зміну внутрішньомолекулярної взаємодії [1]. Проте залишається невизначеним як змінюються параметри полімеру при хімічній пластифікації в залежності від жорсткості ланцюга макромолекул полімеру, яку визначає присутність бічних груп.

Досліджена хімічна пластифікація жорстколанцюгового полімеру з бічними групами – поліакрилонітрилу (ПАН), особливі властивості якого спричинені значними міжмолекулярними силами електростатичної природи, що виникають внаслідок присутності в його складі фрагментів –CN-групи з дипольним моментом 0,5D.

Хімічну пластифікацію ПАН здійснювали через кополімеризацію акрилонітрилу з іншими мономерами: метакриловими естерами (метилметакрилатом (ММА) та бутилметакрилатом (БМА), вінілацетатом (ВА), вінілбензоатом (ВБ), стиролом (СТ), вінілбутиловим етером (ВБЕ). Визначені та порівняні параметри поліакрилонітрилу (ПАН), полімерів-модифікаторів та їх макромолекул – поліметилметакрилату (ПММА),

Таблиця 1

Параметри полімерів та їх макромолекул

Параметри полімеру та його макромолекул	ПАН	ПММА	ПБМА	ПВА	ПВБ	ПС	ПВБЕ
$T_c, K$	378	378	310	301	341	373	223
$T_{\text{гд макс}}$	–	393	321	311	355	–	–
$\mu_{\text{эф}}, D$	0,51	0,65	0,65	0,65	0,67	0,17	0,41
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	1,184	1,170	1,052	1,190	1,052	1,048	0,923
$V_{\text{мол}} \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{моль}$	44,8	86,5	135,0	72,2	115	99,2	107,5
$\text{tg} \delta_{\text{макс}} \cdot 10^2$	–	4,60	8,0	16,6	3,2	–	–
$e_{\text{ког}}, \text{кДж/м}^3$	0,61	0,31	0,39	0,38	0,39	0,30	0,06
$A \cdot 10^{10}, \text{м}$	31,7	19,1	16,6	16,4	18,5	20,0	14,0
$n_D$	12,6	6,9	6,2	6,1	7,3	7,9	5,1
$C_7$	2,6–3,2	2,0–2,2	1,5–1,9	1,3–1,7	1,9–2,0	2,2–2,4	1,3–1,6

полібутілметакрилату (ПБМА), полівінілацетату (ПВА), полівінілбензоату (ПВБ) полістиролу (ПС), полівінілбутилового етеру (ПВБЕ). Значення характеристик полімерів і кополімерів і параметри їх макромолекул взяті з робіт [2,3,4,5] і наведені в табл. 1.

Дипольний момент ланок ( $m_{\text{эф}}$ ) макромолекул вихідних і відпалених плівок розраховано за рівнянням Дебая при 298 К:

$$\left[ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right] \frac{M}{\rho} = \frac{4}{9} \pi N_a \frac{\mu^2_{\text{эф}}}{kT} \approx 20,6 \mu^2_{\text{эф}},$$

де  $\epsilon$  – діелектрична проникність непровідного полімеру;  $n$  – показник заломлення.

Обидві характеристики розраховані за груповими вкладками [4]:  $N_a$  – число Авадро;  $M$  – молекулярна маса структурної ланки;  $\rho$  – густина полімеру;  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – температура (298 К);  $V_{\text{мол}}$  – мольний об'єм;  $e_{\text{ког}} = E_{\text{ког}}/V_{\text{мол}}$  – густина енергії когезії;  $\text{tg}\delta$  – діелектрична характеристика (для ПАН максимум тангенса діелектричних втрат маскується втратами на електропровідність і не проявляється в явному вигляді);  $A$  – сегмент Куна;  $n_A$  – кількість мономерних ланок в ланцюзі макромолекули;  $C_s$  – параметр статистичної жорсткості ланцюга макромолекули [6].

Кополімери синтезували методом радикальної полімеризації суміші відповідних мономерів. Як ініціатор використовували ДИНІЗ в кількості 1%. Склад кополімерів визначали аналітично за вмістом азоту.

У фізико-хімічних експериментах досліджувалися плівки полімерів товщиною  $2-3 \cdot 10^{-2}$  см, які одержували пресуванням при температурі на  $30^\circ\text{C}$  вище за температуру текучості відповідного полімеру і тиску 15 МПа з наступним охолодженням зі швидкістю 1 град/хв. Температура склування полімерів визначалась двома методами: термомеханічним методом [7] (ця температура позначена  $T_c$ ) та діелектричним методом (позначена як  $T_{\text{tg}\delta\text{max}}$ ). Термомеханічні криві знімали в умовах постійно діючої напруги 0,85 МПа. Швидкість нагрівання складала 2 град/хв. Визначення діелектричних характеристик ( $T_{\text{tg}\delta\text{max}}$ ) виконували на частоті 700 Гц в інтервалі температур 293–423 К.

Густину визначали експериментально за методом зміни концентрації йодистого калію дистильованою водою до вирівнювання густини розчину і відповідно зразка полімеру.

Ван-дер-Ваальсовий об'єм полімеру, що обмежений електронними хмарами молекул, і віднесений до мономерної ланки ( $V_{\text{вв}}$ ) розраховано згідно зі [4] за формулою  $V_{\text{мол}}/V_{\text{вв}}=1,55$ , де  $V_{\text{мол}}$  – мольний об'єм полімеру у склоподібному

стані, віднесений до мономерної ланки,  $V_{\text{мол}}=M/\rho$  ( $M$  – молекулярна маса ланки;  $\rho$  – густина полімеру). Енергія когезії ( $E_{\text{ког}}$ ) була розрахована як в [4].

Модуль зсуву полімеру в аморфному стані, або його жорсткість ( $G_a$ ) розраховано з емпіричного співвідношення Ван-Кревелена та Ховтицера:

$$G_a \approx \frac{3}{1 + \frac{600}{T_c}} \cdot 10^9, \text{ Н/М}^2$$

Мольна константа притягання ( $F$ ) розрахована за формулою

$$F = E_{\text{ког}} \cdot V_{\text{мол}} \cdot (298 \text{ К})^{1/2}.$$

Таблиця 2

Параметри ПАН, ПС та їх кополімерів

Параметри	ПС	АН:С				ПАН
		3:7	1:1	7:3	4:1	
$\epsilon(298 \text{ К})$	2,55	2,71	2,8	2,93	2,99	3,10
$\text{tg}\delta_{\text{макс}} \cdot 10^2$	–	–	9,04	15,8	20,8	–
$T_{\text{tg}\delta\text{макс}}$	–	–	382	377	373	–
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/М}^3$	1,048	1,088	1,116	1,143	1,156	1,184
$E_{\text{ког}}, \text{ кДж/моль}$	29,4	28,7	28,3	27,9	27,6	27,2
$\mu_{\text{эф}}, \text{ Д}$	0,17	0,27	0,34	0,41	0,44	0,51
$F$	54,0	48,7	45,1	41,3	39,2	34,9
$V_{\text{мол}} \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$	99,2	82,8	72,0	61,1	55,7	44,8
$T_c, \text{ К}$	373	374	375	376	377	378
$V_{\text{вв}} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{моль}$	15,4	12,8	11,2	9,4	8,6	6,9
$e_{\text{ког}}, \text{ кДж/М}^3$	0,30	0,35	0,39	0,46	0,49	0,61
$G_a \cdot 10^{-9}, \text{ Н/М}^2$	1,14	1,15	1,15	1,16	1,16	1,16

Показано, що можливим методом хімічної пластифікації жорстколанцюгового полярного полімеру – ПАН – є зменшення кількості його полярних ланок та середнього дипольного моменту ланок в кополімері. Неполярний полістирол в кополімерах АН–С зменшує полярність макромолекул, табл. 1. Але значний ефект пластифікації для цього полімеру не досягається. ПС в макромолекулах має значну за розміром та за масою бічну групу, яка приєднана жорстко до основного ланцюга зі значною енергією зв'язку 388 кДж/моль. Конформаційні перетворення ланцюга, який містить в ланках такі бічні групи, потребують значної енергії і викликають значну загальмованість внутрішнього обертання ланок [8]. Тому, ефект хімічної пластифікації ПАН полістиром, незважаючи на суттєве зменшення в кополімерах середнього дипольного моменту, густини, мольного об'єму, густини енергії когезії, невеликий – за температурою склування складає усього декілька градусів.

Конформаційні перетворення ланцюга, який містить бічні групи, суттєво полегшуються, коли група приєднана до основного ланцюга через атом кисню – у ПВБЕ, ПВА та ПВБ. Бічна група дуже рухлива, що зумовлено малою величиною Ван-дер-Ваальсового радіуса кисню (~1,5·10<sup>-10</sup> м). Введення ланок цих полімерів в ланцюг ПАН призводить до суттєвого зниження температур T<sub>c</sub>, T<sub>tgδ<sub>макс</sub></sub>, зменшення значень ε<sub>ког</sub>, G<sub>a</sub>, незважаючи на більші значення μ<sub>эф</sub> в ПВА та ПВБ. Через більші розміри бічних груп в усіх цих полімерах, в порівнянні з групою –CN ПАН, збільшуються значення V<sub>мол</sub>, V<sub>вв</sub>. Для цих полімерів ефект хімічної пластифікації залежить від розміру радикала, який приєднаний до атома кисню – збільшення розміру радикала зменшує цей ефект. По пластифікуючому впливу на ланцюг ПАНу ці полімери розташовуються в ряд ПВБЕ>ПВА>ПВБ (табл. 3, 4).

Таблиця 3

Параметри ПАН, ПВБЕ та їх кополімерів

Параметри	ПВБЕ	АН:ВБЕ				ПАН
		2:1	1:1	1:2	1:3	
ε(298 К)	2,34	2,85	2,72	2,59	2,53	3,10
tgδ <sub>макс</sub> ·10 <sup>2</sup>	–	17,2	13,6	10,1	8,3	–
T <sub>tgδ<sub>макс</sub></sub>	–	344	320	296	284	–
ρ·10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	0,923	1,097	1,050	1,010	0,988	1,184
E <sub>ког</sub> , кДж/моль	6,4	20,7	16,8	13,3	11,6	27,2
μ <sub>эф</sub> , D	0,41	0,48	0,46	0,44	0,43	0,51
F	26,2	36,9	35,7	33,9	32,6	34,9
V <sub>мол</sub> ·10 <sup>6</sup> , м <sup>3</sup> /моль	107,5	65,7	76,1	86,6	91,8	44,8
T <sub>c</sub> , К	223	326	300	275	261	378
V <sub>вв</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /моль	16,6	10,2	11,8	13,4	14,2	6,9
ε <sub>ког</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	0,06	0,31	0,22	0,15	0,13	0,61
G <sub>a</sub> ·10 <sup>-9</sup> , Н/м <sup>2</sup>	0,80	1,07	1,00	0,94	0,90	1,16

Коли диполі не приєднано безпосередньо до головного ланцюга (у етерів метакрилової

кислоти), то орієнтація дипольних моментів також відбувається незалежно від зміни форми макромолекули. Проте інерційність повертання диполя у цих етерів більша ніж у ПВА через наявність зв'язку С–С між основним ланцюгом і боковою групою. У цих полімерах рухливість макромолекул визначають стійкі міжланцюгові зв'язки, які утворюють полярні замісники та розміри радикалу бокової групи. У ПММА через малий розмір радикала превалює дія міжланцюгових зв'язків, які гальмують внутрішнє обертання. Тому при хімічній пластифікації ПАН метилметакрилатом температури (T<sub>c</sub>, T<sub>tgδ<sub>макс</sub></sub>), модуль пружності при зсуві змінюються мало. Дещо зменшується густина енергії когезії через збільшення мольного та Ван-дер-Ваальсового об'єму ланки.

У ПБМА великий за розміром радикал створює суттєве зменшення густини, значні V<sub>мол</sub> та V<sub>вв</sub> об'єми і тим самим створює значний вільний об'єм для рухливості ланцюга полімеру. Значно зменшується і густина енергії когезії (табл. 5).

Введення ланок ПБМА в ПАН значно зменшує температурні (T<sub>c</sub>, T<sub>tgδ<sub>макс</sub></sub>), діелектричні ε та tgδ<sub>макс</sub> параметри, густину, значення модуля пружності при зсуві і тим самим викликає значний ефект хімічної пластифікації ПАН.

На рис. 1 наведені температурні залежності тангенса кута діелектричних втрат для ПБМА та його кополімерів з ПАН. Видно, що при хімічній пластифікації макромолекул ПАН ланками ПБМА, що відображається зниженням T<sub>tgδ<sub>макс</sub></sub>, змінюється і інтенсивність максимуму діелектричних втрат – вона зменшується при збільшенні вмісту ланок ПБМА в кополімері.

Релаксаційні втрати обумовлені процесами встановлення дипольної поляризації і обумовлені орієнтацією полярних сегментів макромолекул. Вони виникають завдяки подоланню сил внутрішнього тертя (в'язкості). В'язкість аморфного полімеру в склоподібному стані головним

Таблиця 4

Параметри ПАН, ПВА, ПВБ та їх кополімерів

Параметри	ПВА	ВА:АН		ПАН	АН:ВБ				ПВБ
		1:1	1:3		2:1	1:1	1:2	1:3	
ε(298 К)	3,22	3,16	3,13	3,1	3,03	3,0	2,97	2,95	2,9
tgδ <sub>макс</sub> ·10 <sup>2</sup>	16,6	20,3	22,15	–	17,2	13,6	10,1	8,3	3,2
T <sub>tgδ<sub>макс</sub></sub>	311	351	371	–	379	373	367	364	355
ρ·10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	1,19	1,187	1,185	1,184	1,14	1,12	1,09	1,08	1,052
E <sub>ког</sub> , кДж/моль	27,6	27,4	27,3	27,2	32,9	35,8	38,6	40,1	44,4
μ <sub>эф</sub> , D	0,65	0,58	0,54	0,51	0,56	0,59	0,62	0,63	0,67
F	44,6	40,1	37,5	34,9	47,3	53,5	59,5	62,4	71,4
V <sub>мол</sub> ·10 <sup>6</sup> , м <sup>3</sup> /моль	72,2	58,5	51,6	44,8	68,2	79,9	91,6	97,4	115
T <sub>c</sub> , К	301	339	359	378	366	359	353	350	341
V <sub>вв</sub> ·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /моль	11,2	9,05	7,90	6,90	10,6	12,4	14,2	15,1	17,8
ε <sub>ког</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	0,38	0,47	0,53	0,61	0,48	0,45	0,42	0,41	0,39
G <sub>a</sub> ·10 <sup>-9</sup> , Н/м <sup>2</sup>	1,00	1,08	1,12	1,16	1,14	1,12	1,11	1,10	1,08

Параметри ПАН, ПММА, ПБМА та їх кополімерів

Параметри	ПММА	ММА:АН		ПАН	АН:БМА				ПБМА
		1:1	1:3		2:1	1:1	1:2	1:3	
$\epsilon'(298\text{ K})$	3,15	3,14	3,12	3,1	3,07	3,04	3,03	3,01	2,9
$\text{tg}\delta_{\text{макс}} \cdot 10^2$	4,6	12,3	15,5	—	22.	18,2	13,7.	13,2	8,0
$T_{\text{тг}\delta_{\text{макс}}}$	383	387	389	—	367	356	344	338	321
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	1,17	1,179	1,182	1,184	1,059	1,061	1,062	1,102	1,052
$E_{\text{ког}}, \text{ кДж/моль}$	29,0	28,2	27,6	27,2	32,3	34,9	36,1	38,5	42,7
$\mu_{\text{эф}}, \text{ D}$	0,65	0,61	0,59	0,51	0,58	0,60	0,62	0,63	0,65
F	50,1	44,8	37,3	34,9	44,8	56,4	60,1	70,3	75,8
$V_{\text{мол}} \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$	86,5	65,6	56,1	44,8	74,8	89,9	104,8	112,4	135
$T_c, \text{ K}$	378	378	378	378	358	344	332	325	310
$V_{\text{вв}} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{моль}$	13,4	10,2	8,7	6,90	11,6	13,9	16,3	17,4	20,9
$e_{\text{ког}}, \text{ кДж/м}^3$	0,33	0,42	0,49	0,61	0,43	0,38	0,34	0,33	0,31
$G_a \cdot 10^{-9}, \text{ Н/м}^2$	1,16	1,16	1,16	1,16	1,12	1,09	1,06	1,05	1,02

чином визначається вільним об'ємом, і процес сегментальної рухливості розвивається при досягненні універсального значення долі вільного об'єму для полімерів різного складу та будови [7].

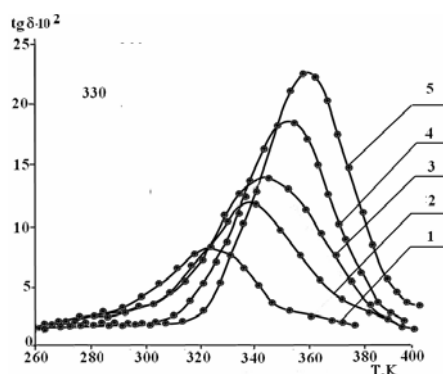


Рис. 1. Температурна залежність tg d для плівок: ПБМА (1) та кополімерів АН-БМА при співвідношеннях мономерів 1:3 (2), 1:2 (3), 1:1 (4), 2:1 (5)

Це універсальне значення вільного об'єму буде більшим для того полімеру, який в склоподібному стані нижче за  $T_c$  має більший вільний об'єм. Цим пояснюється не тільки більша ефективність ланок ПБМА в ПАН ніж ланок ПММА, зокрема значне зменшення  $T_c$ ,  $T_{\text{тг}\delta_{\text{макс}}}$ , але й зменшення інтенсивності піку тангенса кута діелектричних втрат при збільшенні вмісту ланок ПБМА в кополімері АН-БМА. Полегшується рухливість диполів через збільшення вільного об'єму, легше долаються сили внутрішнього тертя і тим зменшуються втрати електричної енергії.

На рис. 2 наведені температурні залежності  $\text{tg}\delta$  для кополімерів акрилонітрилу з іншими мономерами в співвідношенні 1:1. Для кополімеру АН-С мала інтенсивність  $\text{tg}\delta$  викликана зменшенням полярності, зменшенням кількістю диполів в сегменті ланцюга макромолекул ПАН. Порівняння кополімерів АН-ВА та АН-ВБ показує, що при однаковому значенні дипольного

моменту ланок густина останнього кополімеру менша, ніж у кополімеру АН-ВА. Тобто вільний об'єм у кополімері АН-ВБ більший, що зменшує втрати електричної енергії при дії періодичного електричного поля (інтенсивність максимуму кута діелектричних втрат менша). Проте жорсткість ланцюга у кополімері АН-ВБ більша, ніж у АН-ВА, тому розвиток сегментальної рухливості відбувається при вищій температурі. Порівняння кополімерів АН-МА та АН-БМА одного співвідношення ланок показує визначальну роль міжмолекулярної взаємодії в інтенсивності піку тангенса кута діелектричних втрат.

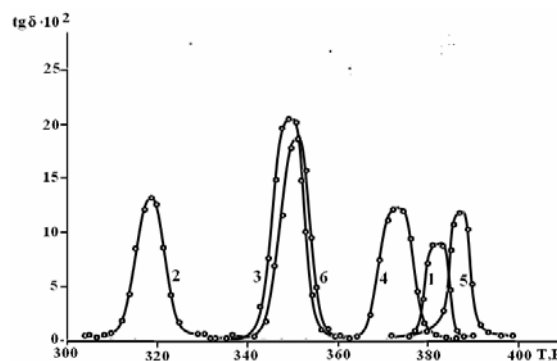


Рис. 2. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат в кополімерах: АН-С (1), АН-ВБЕ (2), АН-ВА (3), АН-ВБ (4), АН-ММА (5), АН-БМА (6) при співвідношенні компонентів 1:1

У кополімера АН-БМА менша густина і відповідно більша частка вільного об'єму, який полегшує долавання сил внутрішнього тертя. Однак значно більші значення енергії когезії та мольної константи притягання вказують на значне внутрішнє тертя (в'язкість) і тим спричиняється більша інтенсивність  $\text{tg}\delta_{\text{макс}}$ . Порівняння  $\text{tg}\delta_{\text{макс}}$  кополімерів АН-ВБЕ та АН-БМА показує меншу інтенсивність піку у кополімері АН-ВБЕ. Це обумовлено меншими силами притягання між

макромолекулами (у цього кополімера менші значення  $\mu_{\text{сф}}$ ,  $E_{\text{ког}}$ ,  $e_{\text{ког}}$ ). До того ж густина кополімеру менша, ніж у АН-БМА. Все це створює кращі умови для поляризаційних процесів.

Часткова заміна в ланцюзі макромолекули ланок з бічними полярними –СN-групами (ПАН) на неполярні ланки стиролу (кополімер АН–С), а також часткова заміна бічних груп ланок ПАН на ланки з полярними групами з меншим або більшим дипольним моментом, але які збільшують вільний об'єм полімеру (кополімери АН-ВА, АН-ВБЕ, АН-ВБ та АН-БМА), підкоряються певному критерію для зниження  $T_c$  та зменшення значень інших параметрів ( $T_{\text{гд макс}}$ ,  $G_a$ ). У цих кополімерах ефект хімічної пластифікації жорстко-ланцюгового ПАН досягається через послаблення внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії, які зменшуються із збільшенням вільного об'єму полімеру. Тому для зазначеної вище хімічної пластифікації ПАН питомих вільний об'єм ( $V_{\text{в}}$ ) полімерної системи є визначальним.  $V_{\text{в}}$  пропорційний питомому об'єму полімеру, а останній – пропорційний мольному об'єму полімеру, віднесеному до структурної ланки, та Ван-дер-ваальсовому об'єму ( $V_{\text{вв}}$ ) цієї ланки. Ван-дер-ваальсовий об'єм – це простір, що займає ланка, в який не можуть проникнути інші ланки з енергією, яка відповідає звичайним температурам.

З рис. 3 видно, що  $T_c$  ПАН при введенні в склад його ланцюгів ланок стиролу, вінілбутилового ефіру, метил- та бутилметакрилату, вінілацетату вінілбензоату корелює з Ван-дер-ваальсовим об'ємом моля ланок.

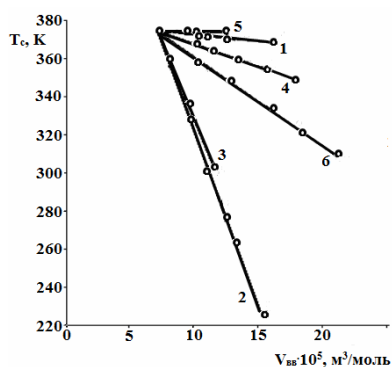


Рис. 3. Залежність  $T_c$  від Ван-дер-ваальсового об'єму ланки при хімічній пластифікації ПАН стиролом (1), вінілбутиловим етером (2), вінілацетатом (3), вінілбензоатом (4), метилметакрилатом (5), бутилметакрилатом (6)

Критерій для зниження  $T_c$  полімеру при такому типі хімічної пластифікації записується таким чином:

$$\Delta T_c = \text{const} \cdot \Delta V_{\text{вв}}$$

Отже, хімічна пластифікація жорстколанцюгового полімеру (ПАН) з бічними полярними групами, підкоряється певному правилу. Правило стосується хімічної пластифікації жорстколанцюгового полімеру при частковій заміні в ланцюзі ланок з бічною полярною групою на неполярну бічну, або при введенні в ланцюг ланок з бічними полярними групами, що здатні через значний розмір бокової групи збільшувати вільний об'єм полімеру. Останнє обумовлює полегшення рухливості сегментів і зниження  $T_c$ . Можлива хімічна пластифікація і через зменшення густини енергії когезії (кополімер АН–ВА).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Нижник В.В., Паскаль Л.П., Лінець Л.П. Особливості хімічної пластифікації аморфних полімерів // Доповіді НАН України. – 2002. – № 10. – С.147-151.
2. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Кутайгородский А.Л. Об упаковке макромолекул в полимерах // Высокомолекулярная химия. – 1970. – Т.12. – № 3. – С.494-497.
3. Справочник по химии полимеров / Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров, Т.М. Гриценко, Р.А. Веселовский. – К.: Наукдумка, 1971. – 535 с.
4. Van Krevelen D.W. Properties of Polymers correlations with chemical structure // Elsevier Pub. Co. – Amsterdam – London- New York., 1972. – 413 p.
5. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. – М.-Л.: Наука, 1965. – 509 с.
6. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. – М.: Наука, 1989. – 344 с.
7. Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.
8. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. – М.: Наука, 1964. – 391 с.

Надійшла до редакції 1.07.2013