

УДК 66.063.72

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПЛАСТИФИКАЦИИ  
ПОЛИМЕРОВ*В. А. Воскресенский и Е. М. Орлова*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	320
2. История вопроса . . . . .	321
3. Пластификация в свете новых представлений о структуре линейных полимеров . . . . .	328

## I. ВВЕДЕНИЕ

В науке произошли коренные изменения в представлениях о структуре линейных полимеров и сущности явления пластификации, не вошедшие в ряд обзоров по данному вопросу (см., например,<sup>1</sup>). Мы сочли целесообразным обобщить основные материалы по пластификации полимеров низкомолекулярными пластификаторами, не затрагивая вопросов о химической и механической пластификации и пластификации полимеров высокомолекулярными веществами.

Известно, что сами полимеры сравнительно редко применяются в технике вследствие их значительной хрупкости, склонности к растрескиванию при хранении и эксплуатации, трудности переработки в изделия и ряда других недостатков. Поэтому полимеры модифицируют, т. е. изменяют (улучшают) их свойства в нужном направлении.

Одним из важнейших способов модификации свойств линейных полимеров является их пластификация низкомолекулярными веществами. Такого рода пластификацию можно рассматривать как процесс совмещения полимеров с некоторыми низкомолекулярными веществами определенного химического строения с образованием за счет стерических эффектов и изменения энергетических взаимодействий, как правило, более пластичных и эластичных полимерных материалов. Вещества, вызывающие подобный эффект, получили название пластификаторов.

Долгое время проблему пластификации решали чисто эмпирическим путем. Теоретическое обоснование этого явления стало возможным лишь после выяснения основных кинетических закономерностей поведения полимеров, открытия релаксационного механизма деформации полимерных материалов и введения в науку представлений о макромолекулярной, а затем глобулярно-пачечной структуре высокомолекулярных соединений.

Доказано<sup>2</sup>, что величина высокоэластической деформации имеет ярко выраженный релаксационный (запаздывающий) характер, т. е. зависит от времени воздействия на полимер деформационных усилий. Хрупкость в полимерах появляется в тех случаях, когда нарастание напряжений в образцах под действием деформирующих сил не сопровождается процессами макромолекулярных перегруппировок, приводящих к релаксации напряжений<sup>3</sup>. Отсюда делается вывод о возможности снижения хрупкости полимеров при введении в них пластификаторов, по-

скольку в присутствии последних повышаются скорости релаксационных процессов и прорастание трещин прекращается или сильно ослабевает.

Определена<sup>4</sup> зависимость механического поведения полимерных материалов от времени воздействия на них внешних сил. Показано<sup>5-7</sup>, что прочность полимеров и других подобных тел существенно зависит от времени воздействия на образец деформирующих усилий, причем временная зависимость прочности является общим законом для всех полимерных материалов.

Работы в области рентгенографии и электронографии аморфных полимеров<sup>8-10</sup> позволили внести большую ясность в вопрос о структуре подобных веществ и рассматривать ориентированное состояние цепей как вынужденное, неустойчивое состояние полимерной системы. К таким же выводам приводило изучение дифференциальных теплот сорбции полимерных материалов<sup>11</sup>.

Изменение представлений о структуре полимеров позволило расширить знания об их поведении при деформации. У линейных полимеров в определенных условиях наблюдается движение цепей как целого, обуславливающее пластические свойства (текучесть) полимеров и движение отдельных сегментов цепей, приводящее к появлению гибкости и эластичности полимерного материала<sup>12</sup>. Гибкость макромолекулярных цепей определяется, в свою очередь, величиной потенциального барьера, т. е. той энергией, которая должна быть затрачена для перехода из одной конформации в другую. Известно, что величина потенциального барьера зависит от химической природы и структуры цепей, обуславливающих внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, а также от температуры и некоторых других факторов. В зависимости от температуры полимеры могут находиться в трех основных физических состояниях<sup>13-15</sup>: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, причем существенную роль при этих переходах играет длина и гибкость макромолекул. Дальнейшие исследования позволили<sup>16</sup> выдвинуть теорию механических свойств линейных аморфных полимеров и выделить два механизма застеклования, связанных с увеличением вязкости при понижении температуры (первый механизм) и резким возрастанием жесткости цепных молекул при охлаждении (второй механизм). Двум механизмам застеклования должно отвечать и два различных механизма пластификации.

На основе широких электронно-микроскопических исследований предложена<sup>17</sup> глобулярно-пачечная теория строения линейных полимеров.

Перечисленные выше изменения представлений о структуре и свойствах линейных полимеров позволили впоследствии более правильно подойти к выяснению сущности и закономерностей пластификации полимеров низкомолекулярными веществами.

## 2. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

*а. Пластификация аморфных полимеров.* Пластификация как технологический прием улучшения некоторых свойств полимеров применяется давно. Более ста лет назад для пластификации нитроцеллюлозы применены касторовое масло<sup>18</sup> и камфара<sup>19</sup>. В начале двадцатого века для тех же целей стали применять трикрезилфосфат. Известно применение в качестве пластификаторов — смягчителей парафина, дегтей, восков и битумов.

Стремление разобраться в сущности явления пластификации применительно к конкретным полимерам появилось в двадцатых — тридцатых годах текущего столетия — в работах Обриста<sup>21</sup>, предложившего

оставленную ныне коллоидную теорию пластификации, и других авторов<sup>22, 23, 24</sup>.

Юберейтер<sup>11</sup> ввел в науку термин «внешняя пластификация полимеров», понимая под этим процессом проникновение молекул пластификатора между макромолекулярными цепями полимера, приводящее к раздвижению последних и ослаблению энергетического взаимодействия между ними.

Явление пластификации полимеров низкомолекулярными веществами целесообразно, как нам кажется<sup>25</sup>, называть «физической пластификацией», поскольку новая полимерная пластифицированная система образуется исключительно за счет разнообразных физических сил связи.

В работах ряда авторов процесс пластификации рассматривается как смешение жидкостей<sup>30</sup>. Подчеркивается<sup>26–31</sup>, что диффундирующие в полимер молекулы пластификаторов вступают в определенное энергетическое взаимодействие с некоторыми группами макромолекулярных цепей, образуя с ними своего рода сорбционные молекулярные соединения. Особенность действия пластификаторов на полимеры по Киркпатрику<sup>32</sup> определяется наличием в полимере и пластификаторе способных к взаимодействиям групп, наиболее выгодным их взаимным расположением, формой молекул пластификатора и влиянием чисто геометрических факторов.

Изучалось<sup>33–35</sup> равновесие фаз в коллоидных системах типа полимер — пластификатор, условия равновесия в подобных системах и изменения механических свойств пластикаторов в зависимости от температуры и количества пластификаторов. Для объяснения пределов совместимости пластификатора с полимером использована<sup>34</sup> диаграмма фазового равновесия компонентов. Показано, что совместимость пластификатора и полимера определяется положением равновесия кривой расслоения системы на две фазы. Для более полного описания свойств системы полимер — пластификатор использована<sup>35</sup> также диаграмма «температура — состав», на которую одновременно с кривой фазового равновесия компонентов наносились кривые изовязких растворов. Предположено, что один и тот же пластификатор может обуславливать изменение как пластичности, так и эластичности полимера, в зависимости от количества пластификатора, введенного в полимерную систему.

Типичный пластификатор в среде полярного полимера распределяется не хаотически<sup>36</sup>, поскольку взаимодействует преимущественно с полярными группами полимера. В таких условиях пластификатор способен блокировать силовое поле полярных групп полимера, при этом ослабевают взаимодействия соседних цепей, т. е. в результате пластификации полимер становится как бы менее полярным.

Предложено<sup>37–39</sup> подразделять пластификаторы на собственно пластификаторы, повышающие только пластичность (например, диметилфталат) и, так называемые, эластификаторы (например, дибутилфталат), повышающие при определенном их количественном содержании и эластичность полимера.

Основываясь на термодинамической теории растворов полимеров<sup>40</sup> сделана попытка<sup>41</sup> количественного истолкования взаимного растворения полимеров и пластификаторов. Найдено<sup>42</sup>, что взаимодействия в системе сильнее всего зависят от давления паров пластификаторов и температуры и не зависят от типа пластификаторов.

Обстоятельное и принципиально новое количественное исследование процесса пластификации полярных и неполярных полимеров проведено в начале сороковых годов текущего столетия Журковым<sup>43–45</sup>. Эти работы позволили сформулировать правило «молярных долей», трактующее о том, что эффект пластификации полярных полимеров зависит от молярных долей введенных полярных пластификаторов и не зависит от

их размера, химической природы и строения. Близкие выводы сделали Фуосс и другие<sup>46</sup> при изучении закономерностей пластификации поливинилхлорида различными низкомолекулярными веществами, однако для сополимеров поливинилхлорида выведенное правило не соблюдается.

Позднее Журков и Левин<sup>47</sup> показали, что наличие взаимодействия между полярными группами полимера и пластификатора обнаруживается по появлению полосы в спектре пластифицированного *n*-бутиловым спиртом полиметилметакрилата, характерной для водородной связи. Измерение интенсивности полосы поглощения позволило найти концентрацию гидроксильных групп *n*-бутилового спирта, принимающих участие в блокировании полярных групп полимера. Найдено, что концентрация гидроксильных спирта, связанного с полярными группами полимера, меньше общей концентрации введенного в полимер спирта. Понижение температуры стеклования остается пропорциональным концентрации введенного пластификатора лишь при малом содержании *n*-бутилового спирта, дальнейшее увеличение содержания спирта приводит к относительно меньшему снижению температуры стеклования, но остается пропорциональным концентрации спирта, вычисленной из оптических данных, что вполне соответствует количеству спирта, вступившего в энергетическое взаимодействие с полярными группами полимера. Именно эта часть молекул спирта принимает участие в пластификации, остальные молекулы спирта, хотя и присутствуют в системе, но не участвуют в пластификации. Проведенная работа дала основание автору вновь подтвердить ранее высказанное им представление о механизме пластификации как о процессе, состоящем в экранировании функциональных групп полимера полярными радикалами пластификатора и подтвердить правило «молярных долей».

Каргин<sup>48</sup> отмечает, что введение в полярный полимер пластификаторов приводит как бы к уменьшению в нем количества более сильных связей типа полимер — полимер.

Седлис<sup>49</sup> рассматривает пластифицированные системы как твердые растворы, а эффект пластификации полимеров считает аналогичным эффекту механической ориентации и химической модификации путем сополимеризации.

В некоторых работах (например,<sup>50</sup>) главная роль в процессе пластификации отведена только структуре самих полимеров и не придается необходимого значения структуре и свойствам пластифицирующих добавок и механизму их взаимодействия с полимерами.

Мерц<sup>51</sup> разделяет пластификаторы на три типа: первичные, имеющие хорошую совместимость с полимерами и дающие высокий пластифицирующий эффект, вторичные, не обладающие хорошей совместимостью, но придающие полимерам определенные свойства, и разбавители, удешевляющие стоимость композиций.

Соколов и Фельдман<sup>52</sup> пришли к выводу, что эффект, производимый пластификаторами, можно сравнить с понижением температуры замерзания, наблюдаемым в разбавленных растворах, и называют этот эффект коллигативным, т. е. зависящим, в основном, от числа введенных молекул пластификатора, но не зависящим от состава, строения и молекулярного веса пластифицирующих веществ.

В работе<sup>53</sup> показано, что эффект пластификации неодинаков, и для данного полимера зависит в какой-то мере от строения пластификаторов.

Фуосс и Мид<sup>54</sup> высказали мнение, что пластификаторы, имеющие примерно одинаковый размер и форму молекул, характеризуются близким пластифицирующим действием на данный полимер. Однако для полярных полимеров взаимодействие полимера с пластификатором возможно лишь при наличии в молекулах пластификаторов полярных или

легко поляризующихся групп, причем эффект пластификации состоит в разделении макромолекул полимера молекулами пластификатора, приводящем к резкому уменьшению микро- и макроскопического коэффициента трения.

Гальперин и Мосеев<sup>55</sup> нашли, что энергетически насыщенному сольватному слою при пластификации нитроцеллюлозы отвечает одна молекула дибутилфталата или две молекулы ацетона на каждые две грамм-молекулярные группы —  $\text{ONO}_2$ , т. е. обе эфирные группы дибутилфталата участвуют в блокировании полярных групп нитроцеллюлозы, причем в энергетическое взаимодействие с пластификаторами вступают только группы —  $\text{ONO}_2$ .

Каргин и Малинский<sup>56, 57</sup> показали, что эквимолекулярные доли различных пластификаторов по-разному снижают температуру стеклования  $T_g$  полимеров, в то время как снижение  $T_g$  неполярных и слабополярных полимеров в удовлетворительном приближении подчиняется правилу «объемных долей», т. е. пропорционально объемной доле введенных пластификаторов. Введение пластификаторов в полимеры, с точки зрения вязкости, эквивалентно появлению в ней пустот, поскольку вязкостью пластификатора по сравнению с вязкостью полимера можно пренебречь. Авторы считают, что правило «молярных долей» справедливо отражает механизм пластификации только таких полимеров, микровязкость которых при пластификации изменяется главным образом за счет уменьшения межмолекулярного взаимодействия, т. е. полимеров, звенья которых обладают значительной полярностью. В том случае, если межмолекулярное взаимодействие звеньев макромолекулы мало (у неполярных или слабополярных полимеров) можно ожидать, что понижение микровязкости при пластификации будет происходить главным образом вследствие пространственного эффекта и, следовательно, для неполярных полимеров  $T_g$  будет линейно связана с объемной концентрацией вводимых пластификаторов. Отмечается, что правило «молярных концентраций» и правило «объемных концентраций» являются отражением двух различных механизмов пластификации и каждому из этих правил подчиняются лишь некоторые системы, в которых преобладает действие одного из описанных механизмов, в то время как многочисленные реальные системы могут иметь большие или меньшие отклонения от каждого из упомянутых правил, вследствие сравнимой эффективности одновременного действия обоих механизмов пластификации.

Бойер и Спенсер<sup>58</sup> считают, что степень воздействия пластификаторов на полимеры зависит от концентрации пластификаторов, причем действие пластификаторов сводится к раздвижению цепей полимера и снижению вследствие этого потенциального барьера в полимерной системе.

По данным Слонимского<sup>59, 60</sup>, пластификаторы влияют на полимер двояко: вызывают понижение межмолекулярной вязкости и, вступая во взаимодействие с отдельными химическими группами макромолекулярных цепей, могут вызвать уменьшение или увеличение внутримолекулярной вязкости.

Каргин и Слонимский<sup>61</sup> подтвердили приложимость правил «молярных» и «объемных долей» к различным пластифицированным полимерным системам, причем эти правила являются как бы крайними, предельными случаями пластификации, и в реальных полимерах они накладываются друг на друга.

6. *Пластификация кристаллических полимеров, привитых и блоксополимеров.* Существует<sup>62</sup> предположение об изменении кристаллической структуры полимера в присутствии пластификаторов, вызывающих его набухание. При наличии в системе пластификаторов — смазок аморфное гало лишь накладывается на фазовую диаграмму полимера. Однако при изучении систем: полимеры винилового ряда — трикрезил-

фосфат<sup>63</sup>, на рентгенограммах не обнаружено каких-либо изменений первоначальной структуры полимера под действием пластификатора.

Величина сорбции паров низкомолекулярных веществ — пластификаторов зависит от структуры полимеров, причем ориентированные кристаллические полимеры обладают повышенной сорбционной способностью по сравнению с другими типами полимеров<sup>64</sup>. Введение пластификаторов (диметилфталата, дибутилсебагината, хлористого цетила) в кристаллические полимеры приводит к снижению температуры их стеклования совершенно аналогично тому, как это можно наблюдать для полимеров, находящихся в аморфном состоянии<sup>65</sup>. Но температура плавления у кристаллических полимеров снижается очень незначительно, т. е. пластификация кристаллических полимеров приводит к расширению, а не смещению температурного интервала между  $T_g$  и температурой плавления. Оказалось, что смещение  $T_g$  кристаллических неполярных полимеров подчиняется тому же правилу «объемных долей», как и для аморфных неполярных полимеров и не зависит от природы пластификаторов, однако при больших концентрациях пластификаторов наблюдается некоторое отклонение от этого правила.

При изучении процесса пластификации систем, макромолекулы которых состоят из полярных и неполярных ветвей<sup>66</sup>, обнаружено раздельное действие полярных (глицерин) и неполярных (тетралин) пластификаторов, причем эффект пластификации неполярных ветвей сополимера подчиняется правилу «объемных долей», а полярной части макромолекул — правилу «молярных долей». Тетралин пластифицирует только участки цепей полистирола в соответствии с правилом «объемных долей», в то время как глицерин в тех же условиях действует в первую очередь на полярные группы поливинилового спирта и полиакриловой кислоты. При совместном присутствии каждый из пластификаторов дополняет и усиливает действие другого.

Изучены особенности пластификации полярными и неполярными пластификаторами блок-сополимеров, содержащих отрезки макромолекул резко различной полярности<sup>67</sup>. Объектом исследования были избраны блок-сополимеры акриловой кислоты и стирола, а в качестве пластификаторов — глицерин и тетралин. Показано, что при введении в качестве пластификатора глицерина наблюдается резкое снижение температуры стеклования блок-сополимера, причем первые порции глицерина приводят к снижению температуры стеклования пропорционально молярной доле глицерина, но при дальнейшем значительном увеличении содержания глицерина снижение  $T_g$  постепенно прерывается. Аналогичный эффект авторами отмечен при введении пластификатора смешанного типа — дибутилфталата. При действии глицерина на блок-сополимеры пластификатор растворяется в основном в микрообластях, обогащенных акриловой кислотой, что приводит к уменьшению  $T_g$  микрообластей полиакриловой кислоты и к заметному снижению температуры размягчения образца в целом, хотя области, обогащенные полистиролом, оказываются практически незатронутыми. При действии неполярного пластификатора (тетралина), растворимого в микрообластях полистирола, не наблюдается снижения температуры размягчения всего образца в целом, так как жесткие микрообласти полиакриловой кислоты остаются практически незатронутыми. Только при совместном действии полярного и неполярного пластификатора наблюдается пластификация микрообластей обоих типов и неограниченное снижение блок-сополимера в целом.

Хотя число работ по изучению процесса пластификации кристаллических полимеров, привитых и блок-сополимеров, незначительно, однако приведенные выше данные показывают, что при пластификации кристаллических полимеров, привитых и блок-сополимеров наблюдаются те же процессы и закономерности, что и при пластификации аморфных

полимеров. Правила «молярных и объемных долей» в определенной степени приложимы и к такого рода высокомолекулярным веществам.

в. *Влияние химического строения пластификаторов на эффект пластификации полимеров.* Большое значение для последующего развития учения с пластификации имеет выяснение роли химического строения пластификаторов, в частности, установление зависимости эффекта пластификации от строения пластификаторов. (Эффект пластификации можно определить как степень изменения  $T_c$ , физико-механических и других свойств полимеров под действием определенного количества пластификаторов.)

В некоторых работах <sup>44, 66–70</sup> отмечается, например, что химическое строение полимеров и пластификаторов активно влияет лишь на степень совместимости компонентов, а не на величину пластифицирующего эффекта. Не обнаружено <sup>71</sup> влияния химического строения пластификаторов на эффект пластификации полимеров и в случае применения смеси пластификаторов. Однако при систематическом изучении процесса, влияние химического строения пластификаторов на эффект пластификации полимеров можно проследить на самых разнообразных классах органических веществ <sup>72</sup>.

Влияние химической природы, размера и формы молекул пластификаторов на эффект пластификации полимеров <sup>73–75</sup> изучали на системах с применением в качестве пластификаторов триоктилфосфата, трикрезилфосфата и некоторых других типов пластификаторов; при этом зафиксирован различный пластифицирующий эффект, в частности существенно разная морозостойкость полимерных материалов с различными пластификаторами.

Пластификаторы с низким молекулярным весом и более высокомолекулярные пластификаторы ведут себя в композициях с полимерами неодинаково <sup>76</sup>. Роль химического строения пластификаторов отмечена в различных работах <sup>77, 78</sup>.

Эффект пластификации дивинилстирольного каучука различными типами пластификаторов неодинаков (лучше пластифицируют неполярные пластификаторы) <sup>72</sup>. При небольших концентрациях пластификаторов в каучуке СКС-30А правило «объемных долей» соблюдается достаточно удовлетворительно, причем снижение  $T_c$  не зависит от природы пластификатора <sup>80</sup>. При более высоких концентрациях пластификатора наблюдаются отклонения от этого правила и тогда  $T_c$  каучука в присутствии неполярных пластификаторов ниже, чем в присутствии полярных. При содержании пластификаторов в вулканизате не более 20 об.%, снижение величины предела прочности при растяжении и изменение величины относительного удлинения не зависят от строения пластификаторов. Однако при содержании пластификаторов выше 20 об.% и особенно более 50 об.% эффект пластификации зависит и от особенностей строения молекул пластификаторов.

Влияние химического строения пластификаторов на эффект пластификации полимеров отмечен и в ряде других работ <sup>82–83</sup>, где даны также элементарные представления о механизме пластификации.

Изучались <sup>84</sup> механические свойства некоторых полимеров в зависимости от химического строения пластификаторов, исследовано, в частности, влияние длины углеводородной цепи и числа полярных групп. В качестве пластификаторов применены эфиры метакриловой кислоты и спиртов метилового, бутилового и этилгексилового. Установлено, что изменения в структуре пластификаторов вызывают соответствующий эффект изменения 100%-ного модуля и разрывной прочности полимеров и что форма кривой «усилие — деформация» различна для композиций с равными количествами различных пластификаторов.

Фризел <sup>85</sup> наблюдал зависимость минимума температуры текучести полимеров от строения пластификаторов при одинаковом их молеку-

лярном весе и показал, что увеличение длины цепи боковых радикалов в пластификаторах (эфирах фталевых кислот) приводит к повышению минимума температуры текучести полимеров.

Отмечена<sup>86, 87</sup> сложная природа связей в системах полимер — пластификатор. Подчеркивается, что в малых количествах различные пластификаторы прочно, но не одинаково удерживаются полимером. Однако при увеличении содержания пластификаторов достигается такая точка, в которой увеличение содержания пластификаторов не приводит к связи их с цепями полимера. Именно эта часть пластификаторов и подвержена в первую очередь миграции при хранении и эксплуатации. При изучении диэлектрических потерь в пластиках было найдено, что молекулы пластификатора ассоциируют с определенным числом групп полимера в зависимости от химической природы пластификаторов<sup>88</sup>.

Вурстлин и Клейн<sup>89</sup> наблюдали зависимость  $T_g$  аморфных полимеров от химического строения пластификаторов. Тиниус<sup>90</sup> отмечает, что механизм пластификации тесно связан со структурой полимеров и может быть описан двумя теориями: 1) термодинамической, допускающей наличие физических и химических взаимодействий в системе полимер — пластификатор и 2) теорией действия пластификатора как смазки, исключающей подобные взаимодействия в системе. Имеются также представления, сочетающие эти две крайние теории, причем роль пластификаторов сводится главным образом к снижению стерических препятствий для вращения функциональных групп макромолекулярных цепей. Зависимость эффекта пластификации от химической природы пластификаторов проявляется, в частности, в том, что различные пластификаторы в различной степени влияют<sup>90</sup> на отдельные свойства полимеров. Амеэ и Сампсон<sup>91</sup> при электронномикроскопическом изучении систем: нитроцеллюлоза — дибутилфталат и нитроцеллюлоза — мягчитель нашли, что текстура получающихся пленок различна и зависит от растворяющей способности пластификаторов, т. е. в конечном итоге от особенностей их строения.

Воюцкий<sup>92</sup>, обобщая данные по пластификации, отмечает, что совместимость полимеров с пластификаторами зависит от энергетического взаимодействия между молекулами обоих компонентов и от энтропии смешения. Эффект пластификации зависит также от формы и величины молекул полярных пластификаторов, при этом полярная группа обуславливает взаимодействие с полярной группой полимера (т. е. совместимость), а неполярная часть обуславливает собственно пластифицирующий эффект, экранируя собою взаимодействующие диполи макромолекул полимера.

Влияние химического строения пластификаторов на эффект пластификации количественно исследовано и в ряде других работ<sup>93–98</sup>, где показана зависимость эффекта пластификации от строения, полярности, размера и формы молекул пластификаторов. Показана<sup>97</sup> зависимость эффекта пластификации от положения функциональных групп в молекулах пластификаторов. Подмечено, в частности, что  $\alpha$ -нафтол является более эффективным пластификатором поливинилхлорида, чем  $\beta$ -нафтол (хотя полярность  $\beta$ -нафтола выше, чем  $\alpha$ -нафтола), что объяснено особенностью электронного строения молекул данных веществ. Существенное влияние на эффект пластификации оказывает строение (разветвленность) боковых радикалов в молекулах некоторых пластификаторов<sup>100</sup>. Так, пластификаторы — окиси тетрагидрофталатов с разветвленными боковыми цепями оказываются менее эффективными, чем аналогичные пластификаторы с линейными цепями.

Тагер с сотрудниками<sup>101, 102</sup> термомеханическим методом исследовала влияние диэфиров дифеновой и нафталевых кислот, а также моноэфиров дифеновой кислоты на  $T_g$  полистирола и полиметилметакрилата при содержании пластификаторов в полимерах 25 мол. % и



установила связь между пластифицирующей способностью пластификатора и его совместимостью с полимерами: чем ниже критическая температура смещения, тем ниже  $T_c$ . С увеличением размера алкильного радикала в молекуле эфира  $T_c$  закономерно понижается, но при определенной длине радикала наблюдается, наоборот, повышение  $T_c$  исследуемых полимеров. Наблюдаемая закономерность объяснена тем, что молекулы пластификатора, попадая в среду макромолекул полимера, раздвигают последние, вследствие чего уменьшается вязкость системы. Колебательное движение звеньев цепей полимера при этом облегчается и осуществляется до более низких температур, что благоприятствует снижению  $T_c$ . Чем больше величина алкильного радикала, тем больше раздвинуты макромолекулы, тем ниже  $T_c$ . Однако очень большие по размерам алкильные радикалы вызывают, наоборот, повышение  $T_c$  системы в связи с неблагоприятным геометрическим расположением более длинных молекул пластификатора в фазе полимера, которое в значительной степени обязано специфике строения молекул самих пластификаторов. Повышенное пластифицирующее действие диэфиров дифеновой кислоты объяснено большей подвижностью молекул этого пластификатора и меньшей их жесткостью, вследствие чего молекулы диэфиров дифеновой кислоты могут принимать множество различных конформаций и размещаться большим числом способов среди молекул полимера. Это обуславливает благоприятные условия для проявления лучшей совместимости компонентов и более сильного пластифицирующего действия пластификатора на полимер. У эфиров нафталевой кислоты, содержащих в молекуле конденсированные жесткие плоские двудерные системы, число возможных конформаций значительно меньше; меньше и совместимость с полимерами и меньше их пластифицирующий эффект. В приведенных выше работах<sup>93, 97-102</sup> отмечается, что правило «молярных долей» для исследованных систем точно не соблюдается, поскольку эффект пластификации существенно зависит от химического строения, размера и формы молекул пластификаторов.

### 3. ПЛАСТИФИКАЦИЯ В СВЕТЕ НОВЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРУКТУРЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Открытие<sup>17</sup> глобулярно-пачечной структуры линейных полимеров позволяет по-новому и на более высоком уровне объяснить ряд фактов о сущности и механизме физической пластификации полимеров. Хотя число работ в этой области невелико, однако первые положительные результаты исследований уже получены.

Изучен<sup>103</sup> процесс пластификации жесткоцепного полимера — целлюлозы, плохо совместимого с пластификаторами. В качестве пластификаторов применены — мочевины и роданистая соль гуанидина в количестве от 8 до 60% (пластификаторы предварительно растворяли в этиловом спирте). Результаты определения термомеханических свойств систем показали, что эффект пластификации не соответствует правилам «объемных и молярных долей», в то время как в другой работе авторы<sup>104</sup> нашли, что при пластификации целлюлозы триэтилфениламмонийоксидом можно увеличить эластические свойства данного полимера. Это обстоятельство показывает наличие двух резко отличных механизмов пластификации целлюлозы. В одном случае введение пластификаторов приводит к закономерному снижению  $T_c$  целлюлозы и механизм пластификации может быть объяснен правилами «объемных и молярных долей». В другом (в случае пластификатора мочевины) эффект пластификации не может быть объяснен как результат взаимодействия молекул пластификатора с макромолекулами полимера (пла-

стификаторы не смешиваются неограниченно с полимером). Эффект пластифицирующего действия такого рода пластификаторов авторы объясняют с точки зрения пачечной теории строения линейных полимеров, предлагая два возможных механизма пластификации. По одному из них внутрипачечная пластификация осуществляется в том случае, если взаимодействие молекул пластификатора с активными группами полимерных цепей выше, нежели межмолекулярное взаимодействие в самом полимере. Пластифицирующее действие таких неограниченно смешивающихся с полимером пластификаторов приводит к разрушению любых вторичных структурных образований (в том числе пачек) в полимере с образованием твердого раствора полимера и пластификатора. Если эффект взаимодействия молекул пластификатора с активными группами полимерных цепей существенно слабее межмолекулярного взаимодействия в самом полимере, тогда пластификатор в состоянии взаимодействовать лишь с молекулами, находящимися на поверхности вторичных структур — пачек цепей, при этом осуществляется лишь межпачечная пластификация, без сколько-нибудь существенного изменения эластических свойств системы.

При межпачечной пластификации возрастает роль самих пачек, обладающих упругостью формы и устойчивых при изменении температуры<sup>105</sup>. Полимерные материалы, полученные методом межпачечной пластификации, должны характеризоваться высокими значениями ударной прочности и морозостойкости. При пластификации триацетатцеллюлозы фенилэтилфенолами, растворяющими полимер и снижающими его точки перехода, хрупкость пленок снижается меньше, чем при пластификации дигексильным эфиром себаценовой кислоты, ограниченно совместимым с полимером<sup>106–108</sup>. Следовательно, при пластификации триацетата целлюлозы фенилэтилфенолами образование пачек макромолекул ограничивается вследствие того, что взаимодействие пластификатора с макромолекулами полимера превышает межмолекулярное взаимодействие цепей полимера. Пластификатор при этом распределяется между цепями полимера и, облегчая течение релаксационных процессов, способствует относительно плотной упаковке цепей, вследствие чего пленки имеют малую усадку. При пластификации триацетата целлюлозы ограниченно совместимым пластификатором — дигексильным эфиром себаценовой кислоты, взаимодействие которого с активными группами цепей полимера меньше межмолекулярного взаимодействия, не создается препятствий образованию пачек. При преобладании пачечной структуры в пленках течение релаксационных процессов затрудняется, что приводит к большой усадке пластифицированного материала. Благодаря разрыхлению упаковки существенно увеличивается упругость пачек, что проявляется в снижении хрупкости пленок и повышении физико-механических показателей.

В общем при совмещении триацетатов целлюлозы с веществами, ограниченно совместимыми с полимером, наблюдается<sup>108</sup> межпачечная пластификация, поскольку пластификаторы не в состоянии проникнуть внутрь пачек, при совмещении же с неограниченно смешивающимися пластификаторами происходит внутрипачечная пластификация, причем свойства получающихся полимерных систем различны.

Исследование пластификации поликарбонатов, отличающихся замедленными релаксационными и кристаллизационными процессами, и склонных к образованию ярко выраженных вторичных структур показало, что для поликарбонатов возможна внутрипачечная и межпачечная пластификации<sup>109</sup>. Однако действие различных пластификаторов обычно совмещает в себе указанные два крайних типа пластификации с большим или меньшим приближением к тому или иному типу. В результате термомеханических исследований установлено, что введение пластификатора, в большей степени отвечающего межпачечному ха-

рактору пластификации, несколько понижает модуль упругости поликарбонатных пленок, который затем остается постоянным в широком интервале концентраций пластификаторов. Введение пластификатора, в большей степени отвечающего внутрипачечному характеру пластификации, закономерно понижает модуль упругости исследованных пленок, снижение которого строго пропорционально количеству введенного пластификатора.

Исследование<sup>110</sup> структурообразования (характера вторичных структур) в пластифицированном кристаллическом полистироле показало, что пластификация кристаллического полистирола меняет условия образования вторичных структур, характерных для непластифицированного полимера (в качестве пластификаторов применены: диметилфталат, дибутилсебацат и хлористый цетил, концентрация пластификаторов выражалась в об. % и колебалась от 8 до 20 %). Опыты показали, что пластификация кристаллического полистирола, особенно при низких температурах и малом содержании пластификаторов, приводит к резкому изменению структуры вторичных образований, значительно увеличивая скорость роста сферолитов и препятствуя их агрегации в ленты или пластины, (т. е. кристаллизация в присутствии пластификаторов заканчивается образованием крупных и сферически симметричных частиц). В интервале концентраций пластификаторов менее 10 % происходит более резкое уменьшение прочности кристаллического полистирола, что связывается с происходящими изменениями надмолекулярных структур полимера, образованием главным образом сферолитов, разделенных молекулами пластификаторов. Разрушение таких сферолитных пластифицированных систем, очевидно, происходит по границам раздела сферолитов.

Представления о межпачечной и внутрипачечной пластификации приложимы<sup>111</sup> и к линейным термопластичным полярным полимерам типа поливинилхлорида. В таком случае малые добавки<sup>5-10</sup> полярных пластификаторов вызывают эффект межпачечной или вообще межструктурной пластификации полярного полимера, в то время как большие добавки тех же пластификаторов приводят к внутрипачечной (внутриструктурной) пластификации. Прочность полимера при такого рода пластификации в начале до определенного предела возрастает, а затем снижается по мере усиления процесса внутрипачечной пластификации.

Липатов<sup>112</sup> исследовал dilatометрическим методом наполненные стеклянным порошком (50 % от общего веса смеси) пленки полистирола и полиметилметакрилата, содержащие различное количество пластификатора — диметилфталата. Опыты показали, что наполненные полимеры имеют более высокие значения  $T_g$  по сравнению с ненаполненными, что связано с уменьшением подвижности цепей и пачек за счет взаимодействия с поверхностью наполнителя. Существенно, что при содержании пластификатора в обоих исследованных полимерах выше определенного предела  $T_g$  наполненных полимеров становится меньше, чем  $T_g$  ненаполненных. Предположено, что повышение  $T_g$  наполненных полимеров связано с ограничением подвижности пачек вблизи поверхности наполнителя за счет адсорбционного взаимодействия и стерических затруднений. В ходе формирования пленки полимера в присутствии наполнителя, образующиеся в концентрированных растворах пачки или какие-либо другие вторичные структуры связываются поверхностью наполнителя<sup>113</sup>. Присутствие пластификатора не может препятствовать явлениям вторичного структурообразования в растворах, а следовательно, пластификатор не распределяется равномерно между всеми макромолекулами полимера. В случае наполненного полимера взаимодействию пачек с поверхностью наполнителя в определенной степени будет препятствовать взаимодействие с поверхностью

введенного пластификатора. В результате этого пачки цепей, взаимодействующие с поверхностью в присутствии пластификатора, будут иметь большую подвижность по сравнению с подвижностью пачек в отсутствие пластификатора, или по сравнению с подвижностью пачек в присутствии того же количества пластификатора, но в отсутствие наполнителя. Можно полагать, что в случае наполненного полимера, где имеется достаточно развитая поверхность контакта молекул полимера с наполнителем, эффекты нарушения связей пачек с поверхностью, аналогичные эффектам межпачечной пластификации, будут играть преобладающую роль. Поскольку именно связи с поверхностью приводят к резкому росту  $T_g$  при наполнении, то нарушение этих связей должно дать столь же резкое снижение  $T_g$  пластифицированного наполненного полимера. Поэтому эффекты межпачечной пластификации выражены более заметно для наполненных полимеров, которые характеризуются более рыхлой упаковкой на поверхности наполнителя. В этом случае, по мере увеличения содержания пластификатора в полимере, постепенно снижается роль пластификации на границе раздела полимер — поверхность наполнителя, и более существенную роль начинают уже играть эффекты пластификации самого полимера, т. е. нарушения межмолекулярных связей в самом полимере. Так как взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя происходит и при относительно большом содержании пластификатора, то дальнейшее ослабление связей с поверхностью накладывается на собственно пластификацию полимера и общее снижение  $T_g$  становится в присутствии наполнителя при эквимолекулярном содержании пластификатора больше, чем для ненаполненного полимера. На основании вышеизложенного делается вывод, что пластификация наполненных полимеров определяется двумя эффектами: межпачечной пластификацией, обусловленной нарушением связей типа полимер — поверхность наполнителя, и обычной пластификацией, обусловленной нарушением связей типа полимер — полимер.

\* \* \*

Изучение явления пластификации полимеров низкомолекулярными веществами значительно продвинулось вперед, в результате чего сформулированы правила «молярных и объемных долей», открыто явление меж- и внутрипачечной пластификации и более определенно показано влияние химического строения пластификаторов на эффект пластификации полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Усп. химии, **5**, 557 (1949).
2. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, **9**, 1249 (1939).
3. А. П. Александров, Вестник АН СССР, **1944**, № 7—8, 51.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН, **62**, 1239 (1948).
5. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, **1957**, № 11, 78.
6. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулаев, ЖТФ, **23**, 1677 (1953).
7. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, **25**, 66 (1955).
8. В. А. Каргин, В. Л. Карпов, З. Г. Пинскер, Acta Physicochimica, URSS, **7**, 648 (1937).
9. В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, ЖФХ, **14**, 312 (1940); **15**, 1011 (1941).
10. В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, ЖФХ, **14**, 195 (1940).
11. K. Ueberreiter, Ztschr. Phys. chem., **45**, 361 (1940); **48**, 197 (1941).
12. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ЖТФ, **11**, 341 (1941); **15**, 1022 (1941).
13. П. П. Кобеко, Аморфное состояние, Гос. ТТИ, 1940.
14. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, Сер. физич., **2**, 329 (1937).
15. Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, **9**, 1261 (1939).
16. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН, **62**, 239 (1948).

17. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. журн., **19**, 132 (1957).
18. Paint Oil and Chemical Review, **97**, № 9, 34 (1935).
19. Synt. Appl. Finish, **6**, 62, 202 (1936).
20. И. И. Остромысленский, Ам. патент 1721034 (1929); 1791009 (1930).
21. M. Obrist, Kolloid-Ztschr., **42**, 174 (1927).
22. А. М. Настюков, Введение в курс технической химии пластмасс, М., ОНТИ, 1934.
23. И. Шайбер, Химия и технология искусственных смол, Госхимиздат, М., 1949.
24. С. Н. Ушаков, Эфиры целлюлозы и пластмассы на их основе. Госхимиздат, М., 1941.
25. В. А. Воскресенский, Научн. труды Казанского ин-та инж. строителей нефтяной промышленности, 1957, вып. 5, 101.
26. R. Pummerer, G. Susich, Kunststoffe, **7**, 117 (1931).
27. C. Trogus, Tomaparie, K. Hess, Ztschr. Phys. chem., **16**, 35 (1932).
28. W. Raker, C. Fullera, N. Pape, J. Am. chem. Soc., **64**, 776 (1932).
29. W. Kargin, S. Papkov, Acta Physicochimica, URSS, **3**, 839 (1935).
30. А. А. Тагер, В. А. Каргин, ЖФХ, **15**, 1036 (1941); **15**, 1029 (1941).
31. А. Г. Пасынский, ЖФХ, **20**, 981 (1946).
32. A. Kurpatrick, J. Appl. Phys., **11**, 255 (1940).
33. С. П. Папков, В. А. Каргин, З. А. Рогозин, ЖФХ, **10**, 157, 607 (1937).
34. С. П. Папков, Ж. пром. орган. химии, **6**, 240 (1939).
35. С. П. Папков, Колл. журн., **19**, 333, 733 (1957).
36. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИЛ, М., 1952.
37. П. В. Козлов, Е. Ф. Рускова, ДАН, **99**, 105 (1954).
38. П. В. Козлов, Е. Ф. Рускова, ДАН, **35**, 583 (1954).
39. П. В. Козлов, Е. Ф. Рускова, сб. Высокомолек. соед., Госхимиздат, **12**, 44 (1952).
40. Ind. chem. Physics, **11**, 512 (1945).
41. P. Doty, H. S. Zable, J. Polymer. Sci., **1**, 30 (1952).
42. M. L. Dapius, J. Appl. Physics., **21**, 505 (1950).
43. С. Н. Журков, ДАН, **47**, 493 (1945).
44. С. Н. Журков, Труды 2-й конфер. по высокомолекулярным соединениям. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
45. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, ДАН, **47**, 109 (1945).
46. D. J. Mead, R. J. Tichenira, A. M. Fuoss, J. Am. chem. Soc., **64**, 283 (1942).
47. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, сб. Строение вещества и спектроскопия, Изд. АН СССР, М., 1960.
48. В. А. Каргин, Труды 2-й конфер. по высокомолекулярным соединениям (дискуссия), Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 66.
49. В. И. Седлис, Там же, стр. 70.
50. T. Simril, J. Polym. Sci., **2**, 42, (1947).
51. A. Merz, Kunststoffe-Plastics, **5**, 157 (1958).
52. С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, сб. Исследов. в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1949.
53. W. Aiken, T. Alfrey, A. Janssen, H. Mark, J. Polymer Sci., **2**, 178 (1947).
54. A. M. Fuoss, D. J. Mead, J. Phys. chem., **47**, 59 (1943).
55. Д. И. Гальперин, Л. И. Мосеев, Колл. журн., **19**, 167 (1957).
56. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН, **73**, 967 (1950).
57. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
58. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер, Химия больших молекул, сб. 2. ИЛ, М., 1948.
59. Г. Л. Слонимский, Докторская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1947.
60. Г. Л. Слонимский, Механические свойства полимеров и свойства их растворов, Госиздатлегпром, М., 1951.
61. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, М., 1960.
62. W. Baker, Ind. Eng. Chem., **37**, 246 (1945).
63. T. Alfrey, Ind. Eng. Chem., **41**, 701 (1949).
64. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, ДАН, **100**, 105 (1955).
65. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Талипов, Высокомолекулярные соединения, **1**, 1670 (1959).
66. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибяев, Там же, **2**, 166 (1960).
67. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. П. Павличенко, Там же, **2**, 433 (1960).
68. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Усп. химии, **24**, 785 (1955).
69. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1951.
70. А. А. Тагер, Докторская диссертация, Свердловск, Гос. ун-т им. А. М. Горького, 1956.
71. Р. И. Фельдман, А. К. Миронова, Колл. журн., **17**, 465 (1955).
72. Б. А. Арбузов, Труды 2-й конференции по высокомолекулярным соединениям (дискуссия). Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.

73. Stay Kney, J. Polymer Sci., 2, 237 (1948).
74. Dollittle, Там же, 2, 124 (1947).
75. Cash, Mod. Plastics, 21, 119 (1944).
76. Mead, J. Am. Chem. Soc., 64, 283 (1942).
77. Э. И. Барг, Н. Н. Мельтова, ДАН, 2, 92 (1953).
78. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Химич. пром., 10, 295 —1952».
79. П. И. Зубов, М. П. Зверев, Колл. журн., 18, 679 (1956).
80. М. П. Зверев, П. И. Зубов, Там же, 19, 201 (1957).
81. R. R. Lawrence, E. B. Intyre, Ind. Eng. chem., 41, 689 (1949).
82. H. Passedouet, Ind. Plast. Med., 10, 3 (1958).
83. R. E. Burk, O. Grummit, Interscience Publishers, 9, 300 (1943).
84. G. Lutz, 1960, № 22, 8.
85. W. I. Frissell, Modern Plastics, 5, 232 (1961).
86. M. S. Welling, The Rubber Plastics Age, 38, 610 (1957).
87. R. Kadasch, Modern Plast., 5, 69 (1959).
88. A. Hartman, Kolloid-Ztschr., 142, 123 (1955); 148, 30 (1956).
89. F. Würstlin, H. Klein, Makromolek. chem., 16, 1 (1955).
90. K. Thinius, Chemie, Physik und Technol. der Weichmacher, Berlin, 1960.
91. J. Ames, R. Sampson, J. Appl. chem., 1, 337 (1951).
92. С. С. Воюцкий, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1960.
93. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, 30, 412 (1957).
94. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, 31, 887 (1958).
95. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, 31, 1397 (1958).
96. В. А. Воскресенский, В. А. Быльев, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 1961, № 6, 1016.
97. В. А. Воскресенский, Л. М. Козлов, ЖПХ, 33, 191 (1960).
98. В. А. Воскресенский, В. А. Быльев, Е. М. Орлова, ЖПХ, 34, 225 (1961).
99. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, ЖПХ, 35, 217 (1962).
100. В. Н. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, В. А. Быльев, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 1962, № 2, 322.
101. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, В. Л. Берестова, Высокомолекулярные соединения, 4, 803 (1962).
102. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Л. П. Топина, Там же, 4, 807 (1962).
103. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, ДАН, 135, 357 (1960).
104. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, ДАН, 130, 356 (1960).
105. П. В. Козлов, Пласт. массы, 1961, № 10, 4.
106. Л. В. Розенталь, Е. Т. Беянина, Там же, 1961, № 11, 6.
107. Л. В. Розенталь, Высокомолекулярные соединения, 3, 1406 (1961).
108. Л. В. Розенталь, Ф. Г. Журина, Ж. прикл. химии, 35, 2512 (1961).
109. П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолекулярные соединения, 4, 124 (1962).
110. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, ДАН, 142, 844 (1962).
111. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Ж. прикл. химии, 35, 1145 (1962).
112. Ю. С. Липатов, ДАН, 143, 1142 (1962).
113. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, В. П. Максимова, Высокомолекулярные соединения, 2, 1969 (1960).

Кафедра химии Казанского  
инженерно-строительного ин-та