

УДК 66.063.72

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

B. A. Воскресенский и E. M. 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,¹). 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.

Доказано², 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 напряжений³. 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.

Определена⁴ зависимость механического поведения полимерных материалов от времени воздействия на них внешних сил. Показано⁵⁻⁷, 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 полимеров⁸⁻¹⁰ 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 материалов¹¹.

Изменение представлений о структуре полимеров позволило расширить знания об их поведении при деформации. У линейных полимеров в определенных условиях наблюдается движение цепей как целого, обусловливающее пластические свойства (текучесть) полимеров и движение отдельных сегментов цепей, приводящее к появлению гибкости и эластичности полимерного материала¹². 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, обусловливающих внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, а также от температуры и некоторых других факторов. В зависимости от температуры полимеры могут находиться в трех основных физических состояниях¹³⁻¹⁵: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, причем существенную роль при этих переходах играет длина и гибкость макромолекул. Дальнейшие исследования позволили¹⁶ 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 предложена¹⁷ 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 применяли касторовое масло¹⁸ и камфара¹⁹. В начале двадцатого века для тех же целей стали применять трикрезилфосфат. Известно применение в качестве пластификаторов — мягчителей парафина, дегтей, восков и битумов.

Стремление разобраться в сущности явления пластификации применительно к конкретным полимерам появилось в двадцатых — тридцатых годах текущего столетия — в работах Обриста²¹, предложившего

оставленную ныне коллоидную теорию пластификации, и других авторов^{22, 23, 24}.

Юберейтер¹¹ 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 кажется²⁵, 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 жидкостей³⁰. Подчеркивается²⁶⁻³¹, 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 Киркпатрику³² определяется наличием в полимере и пластификаторе способных к взаимодействиям групп, наиболее выгодным их взаимным расположением, формой молекул пластификатора и влиянием чисто геометрических факторов.

Изучалось³³⁻³⁵ равновесие фаз в коллоидных системах типа полимер — пластификатор, условия равновесия в подобных системах и изменения механических свойств пластиков в зависимости от температуры и количества пластификаторов. Для объяснения пределов совместимости пластификатора с полимером использована³⁴ 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 использована³⁵ также диаграмма «температура — состав», на которую одновременно с кривой фазового равновесия компонентов наносились кривые изовязкоз растворов. Предположено, что один и тот же пластификатор может обуславливать изменение как пластиичности, так и эластичности полимера, в зависимости от количества пластификатора, введенного в полимерную систему.

Типичный пластификатор в среде полярного полимера распределяется не хаотически³⁶, 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.

Предложено³⁷⁻³⁹ подразделять пластификаторы на собственно пластификаторы, повышающие только пластиичность (например, диметилфталат) и, так называемые, эластификаторы (например, дибутилфталат), повышающие при определенном их количественном содержании и эластичность полимера.

Основываясь на термодинамической теории растворов полимеров⁴⁰ сделана попытка⁴¹ количественного истолкования взаимного растворения полимеров и пластификаторов. Найдено⁴², что взаимодействия в системе сильнейшим образом 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 Журковым⁴³⁻⁴⁵. 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 другие⁴⁶ при изучении закономерностей пластификации поливинилхлорида различными низкомолекулярными веществами, однако для сополимеров поливинилхлорида выведенное правило не соблюдается.

Позднее Журков и Левин⁴⁷ 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 гидроксилов 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».

Каргин⁴⁸ отмечает, что введение в полярный полимер пластификаторов приводит как бы к уменьшению в нем количества более сильных связей типа полимер — полимер.

Седлис⁴⁹ рассматривает пластифицированные системы как твердые растворы, а эффект пластификации полимеров считает аналогичным эффекту механической ориентации и химической модификации путем сополимеризации.

В некоторых работах (например,⁵⁰) 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.

Мерц⁵¹ 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 Фельдман⁵² 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 работе⁵³ показано, что эффект пластификации неодинаков, и для данного полимера зависит в какой-то мере от строения пластификаторов.

Фуосс и Мид⁵⁴ 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 Моеев⁵⁵ нашли, что энергетически насыщенному сольватному слою при пластификации нитроцеллюлозы отвечает одна молекула дигидрофталата или две молекулы ацетона на каждые две грамм-молекулярные группы — ONO_2 , т. е. обе эфирные группы дигидрофталата участвуют в блокировании полярных групп нитроцеллюлозы, причем в энергетическое взаимодействие с пластификаторами вступают только группы — ONO_2 .

Каргин и Малинский^{56, 57} показали, что эквимолекулярные доли различных пластификаторов по-разному снижают температуру стеклования T_c полимеров, в то время как снижение T_c 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_c 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 Спенсер⁵⁸ 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^{59, 60}, 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 Слонимский⁶¹ 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 налагаются друг на друга.

б. *Пластификация кристаллических полимеров, привитых и блок-сополимеров.* Существует⁶² 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-

фосфат⁶³, 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 полимеров⁶⁴. Введение пластификаторов (диметилфталата, дибутилсебацината, хлористого цетила) в кристаллические полимеры приводит к снижению температуры их стеклования совершенно аналогично тому, как это можно наблюдать для полимеров, находящихся в аморфном состоянии⁶⁵. Но температура плавления у кристаллических полимеров снижается очень незначительно, т. е. пластификация кристаллических полимеров приводит к расширению, а не смещению температурного интервала между T_c и температурой плавления. Оказалось, что смещение T_c 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 ветвей⁶⁶, 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 полярности⁶⁷. 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_c постепенно преращается. 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_c 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 о 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^{44, 66-70} отмечается, например, что химическое строение полимеров и пластификаторов активно влияет лишь на степень совместимости компонентов, а не на величину пластифицирующего эффекта. Не обнаружено⁷¹ 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 веществ⁷².

Влияние химической природы, размера и формы молекул пластификаторов на эффект пластификации полимеров⁷³⁻⁷⁵ 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 неодинаково⁷⁶. Роль химического строения пластификаторов отмечена в различных работах^{77, 78}.

Эффект пластификации дивинилстирольного каучука различными типами пластификаторов неодинаков (лучше пластифицируют неполярные пластификаторы)⁷². При небольших концентрациях пластификаторов в каучуке СКС-30А правило «объемных долей» соблюдается достаточно удовлетворительно, причем снижение T_c не зависит от природы пластификатора⁸⁰. 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 работ⁸²⁻⁸³, где даны также элементарные представления о механизме пластификации.

Изучались⁸⁴ 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 «усиление — деформация» различна для композиций с равными количествами различных пластификаторов.

Фризел⁸⁵ 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^{86, 87} 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 пластификаторов⁸⁸.

Вурстлин и Клейн⁸⁹ наблюдали зависимость T_c аморфных полимеров от химического строения пластификаторов. Тиниус⁹⁰ 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 стericеских препятствий для вращения функциональных групп макромолекуллярных цепей. Зависимость эффекта пластификации от химической природы пластификаторов проявляется, в частности, в том, что различные пластификаторы в различной степени влияют⁹⁰ на отдельные свойства полимеров. Амез и Сампсон⁹¹ при электронномикроскопическом изучении систем: нитроцеллюлоза — дигидрофталат и нитроцеллюлоза — мягчитель нашли, что текстура получающихся пленок различна и зависит от растворяющей способности пластификаторов, т. е. в конечном итоге от особенностей их строения.

Вооцкий⁹², 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^{93—98}, где показана зависимость эффекта пластификации от строения, полярности, размера и формы молекул пластификаторов. Показана⁹⁷ зависимость эффекта пластификации от положения функциональных групп в молекулах пластификаторов. Подмечено, в частности, что α -нафтол является более эффективным пластификатором поливинилхлорида, чем β -нафтол (хотя полярность β -нафтола выше, чем α -нафтола), что объясено особенностю электронного строения молекул данных веществ. Существенное влияние на эффект пластификации оказывает строение (разветвленность) боковых радикалов в молекулах некоторых пластификаторов¹⁰⁰. Так, пластификаторы — окиси тетрагидрофталатов с разветвленными боковыми цепями оказываются менее эффективными, чем аналогичные пластификаторы с линейными цепями.

Тагер с сотрудниками^{101, 102} термомеханическим методом исследовала влияние дифенилов дифеновой и нафталевых кислот, а также монозифиров дифеновой кислоты на T_c 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 объясняется 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 объясняено 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 обусловливает 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 двуядерные системы, число возможных конформаций значительно меньше; меньше и совместимость с полимерами и меньше их пластифицирующий эффект. В приведенных выше работах^{93, 97-102} 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

Открытие¹⁷ 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.

Изучен¹⁰³ процесс пластификации жесткоцепного полимера — целлюлозы, плохо совместимого с пластификаторами. В качестве пластификаторов применены — мочевина 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 авторы¹⁰⁴ 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, чекже 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 температуры¹⁰⁵. 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 дигексиловым эфиром себациновой кислоты, ограниченно совместимым с полимером^{106—108}. 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 ограничено совместимым пластификатором — дигексиловым эфиром себациновой 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, ограничено совместимыми с полимером, наблюдается¹⁰⁸ 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 пластификации¹⁰⁹. 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-

рактеру 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.

Исследование¹¹⁰ 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, дибутилсебацинат 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 приложимы¹¹¹ и к линейным термопластичным полярным полимерам типа поливинилхлорида. В таком случае малые добавки⁵⁻¹⁰ 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.

Липатов¹¹² исследовал дилатометрическим 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_c 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_c наполненных полимеров становится меньше, чем T_c ненаполненных. Предположено, что повышение T_c 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 наполнителя¹¹³. 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_c при наполнении, то нарушение этих связей должно дать столь же резкое снижение T_c 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_c 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 определено 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. Карагин, Г. Л. Слонимский, ДАН, 62, 1239 (1948).
5. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
6. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулайев, ЖТФ, 23, 1677 (1953).
7. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, 25, 66 (1955).
8. В. А. Карагин, В. Л. Карпов, З. Г. Пинскер, Acta Physicochimica, URSS, 7, 648 (1937).
9. В. А. Карагин, Д. И. Лейпунская, ЖФХ, 14, 312 (1940); 15, 1011 (1941).
10. В. А. Карагин, Н. В. Михайлов, ЖФХ, 14, 195 (1940).
11. К. Уебеггейтер, Ztschr. Phys. chem., 45, 361 (1940); 48, 197 (1941).
12. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, ЖТФ, 11, 341 (1941); 15, 1022 (1941).
13. П. П. Кобеко, Аморфное состояние, Гос. ТГИ, 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. Карагин, 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. М. 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. Rüttgers, G. Susich, Kunststoffe, **7**, 117 (1931).
27. C. Trogus, Tomapagie, 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. Parkov, 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. Kurkpatrick, 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. Danus, J. Appl. Physics., **21**, 505 (1950).
43. С. Н. Журков, ДАН, **47**, 493 (1945).
44. С. Н. Журков, Труды 2-й конфер. по высокомол. соед. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
45. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, ДАН, **47**, 109 (1945).
46. D. J. Mead, R. J. Ticheniga, 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 высокомол. соед. (дискуссия), Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 66.
49. В. И. Седис, Там же, стр. 70.
50. T. Simril, J. Polym. Sci., **2**, 42, (1947).
51. A. Mergz, Kunststoffe-Plastics, **5**, 157 (1958).
52. С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, сб. Исследов. в области высокомол. соед., 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 высокомол. соед., 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, Госиздатлэгпром, 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, Высокомол. соед., **1**, 1670 (1959).
66. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, 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 высокомол. соед. (дискуссия). Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.

73. Stay Кнеу, 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. Intyge, 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 высокомол. соед., 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, Высокомол. соед., 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. Карагин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, ДАН, 135, 357 (1960).
104. В. А. Карагин, 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. Белянина, Там же, 1961, № 11, 6.
107. Л. В. Розенталь, Высокомол. соед., 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, Высокомол. соед., 4, 124 (1962).
110. В. А. Карагин, 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, Высокомол. соед., 2, 1969 (1960).

Кафедра химии Казанского
инженерно-строительного ин-та