

# УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXIX

1970 г.

Вып. 9

УДК 541.6 : 536.485

## О МОРОЗОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

*В. И. Попов и В. А. Воскресенский*

Дан обзор работ советских и зарубежных авторов по проблеме морозостойкости и предлагается определение понятий технической и теоретической морозостойкости полимеров.

Рассматриваются существующие качественные методы определения морозостойкости различных типов полимерных материалов и предложенные советскими авторами количественные методы, в частности с использованием принципа термомеханического метода исследования.

Сообщаются данные об исследованиях зависимости морозостойкости от предыстории получения и переработки полимеров, характера и продолжительности старения, действия пластификаторов, наполнителей и т. п.

Библиография — 91 наименование.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. История вопроса . . . . .	1707
2. Методы определения морозостойкости . . . . .	1709
3. Зависимость морозостойкости полимеров от различных факторов . . . . .	1713

### 1. История вопроса

Известно, что значение полимеров в технике непрерывно возрастает. В ближайшие годы объем производства и потребления полимеров превзойдет масштабы производства и применения металлов и сплавов.

Однако при всем многообразии ценных свойств в некоторых отношениях полимеры не лишены и недостатков, одним из которых является частичная или полная потеря эксплуатационных свойств при низких температурах, т. е. ограниченная морозостойкость.

Из имеющихся опытных данных следует также, что механические, диэлектрические, релаксационные и другие свойства линейных полимеров существенно изменяются с температурой. Поведение полимеров при низких температурах изучено мало, что часто является препятствием для их применения в изделиях, работающих на холода.

Склонность полимеров к растрескиванию при деформациях ниже  $T_{xp}$  объясняется нарастанием в образце напряжений вследствие заторможенности процессов в макромолекулярных цепях, приводящих к релаксации напряжений. В связи с этим делается заключение о возможности повышения морозостойкости полимеров путем введения в них пластификаторов<sup>1</sup> и целенаправленной химической модификацией<sup>2</sup>, поскольку таким образом оказывается возможным повысить скорости релаксационных процессов и в значительной мере подавить развитие трещин.

Способность самих полимеров сохранять гибкость и эластичность при низких температурах, как правило, является главной предпосылкой высокой морозостойкости полимерных материалов на их основе<sup>2-5</sup>.

Александров<sup>6</sup> определяет морозостойкость как способность полимеров сохранять свои механические и другие свойства при пониженных температурах. Количественно морозостойкость характеризуется темпе-

ратурой, ниже которой изделия из данного типа полимерного материала разрушаются или резко снижают свои физико-механические характеристики под действием заданных деформационных сил. При этом хрупкое разрушение полимеров начинается с мельчайших неоднородностей (микротрещин), являющихся очагами значительных перенапряжений. Когда перенапряжения становятся равными пределу прочности материала, в этих местах начинает прорастать трещина, которая приводит к хрупкому разрушению образцов при заданной частоте деформации<sup>7</sup>. Примерно аналогичное определение морозостойкости полимеров дается в действующем ГОСТе<sup>8</sup>.

Черная, Вольченко<sup>9</sup> и Тагер<sup>10</sup> основным критерием морозостойкости считают работоспособность полимеров в течение заданного времени при определенном нижнем температурном пределе эксплуатации.

Седлис<sup>11</sup> определяет морозостойкость как способность полимера сохранять гибкость и эластичность при низких температурах.

Тиниус<sup>12</sup> характеризует морозостойкость температурой хрупкости при заданном температурно-временном режиме эксплуатации образцов полимера.

В проекте ГОСТа на искусственную кожу и пленочные материалы<sup>13</sup> отмечено, что температура морозостойкости служит лишь для сравнительной характеристики морозостойкости указанных материалов при заданных условиях испытания; она не определяет нижний температурный предел работоспособности изделий, поскольку этот предел определяется конкретными условиями эксплуатации.

Фактически существующие ныне определения морозостойкости носят качественный прикладной характер и в той или иной степени служат лишь показателем уровня технической (относительной) морозостойкости данного полимерного материала.

Наряду с понятием технической морозостойкости целесообразно ввести понятие теоретической морозостойкости, которое должно более точно характеризовать истинную морозостойкость полимеров.

Определение морозостойкости как температурного порога возникновения сегментальной подвижности в цепях полимеров, данное Каргинским и Штединг<sup>14</sup>, в значительной степени может отвечать понятию теоретической морозостойкости. В данном случае авторы при помощи термомеханического метода исследования находили температурную границу двух зон: зоны практического возникновения сегментальной подвижности и зоны ее отсутствия, которая и была интерпретирована как температура морозостойкости.

Температура технической морозостойкости полимеров должна, очевидно, всегда лежать несколько выше уровня теоретической морозостойкости, так как имеющиеся в материале дефекты структуры, постоянные включения, внутренние и поверхностные трещины, остаточные напряжения способствуют появлению хрупкости и разрушению материала при более высоких температурах, чем температура возникновения сегментальной подвижности цепных макромолекул. С учетом вышеизложенного, техническую и теоретическую морозостойкость, очевидно, можно определить следующим образом.

Технической морозостойкостью следует считать способность полимерных материалов при воздействии низких температур в течение определенного промежутка времени сохранять эксплуатационные свойства, т. е. сохранять способность развивать заданные значения деформации или противостоять разрушению.

Теоретической морозостойкостью следует называть нижний температурный предел начала сегментальной подвижности макромолекулар-

ных цепей, т. е. когда возникают в полимере предельно малые релаксационные процессы при заданных скоростях воздействия и величине деформирующих сил, исключающие разрушение образцов полимера.

## 2. Методы определения морозостойкости

В связи с весьма широким техническим значением проблемы морозостойкости и большим различием условий эксплуатации полимеров предложено большое число методов испытаний полимеров на морозостойкость, причем эти методы существенно отличаются по характеру, степени и скорости деформации образцов, в результате чего данные о морозостойкости, получаемые для одного и того же материала различными методами, часто существенно различаются и трудно сопоставимы. Морозостойкость полимеров определяют главным образом по результатам испытаний на удар, однократный и многократный изгиб, растяжение, сжатие, кручение и т. п.

В работе<sup>15</sup> существующие методы испытаний полимеров на морозостойкость делятся на методы, основанные на определении температуры, при которой происходит хрупкий излом образца под действием определенного вида нагрузки (чаще всего ударной), и методы, предусматривающие определение температуры, при которой под нагрузкой образец должен приобрести заранее установленную деформацию.

Представляется целесообразным методы, основанные на определении температуры хрупкого разрушения образца, как наиболее часто применяемые, разделять еще и по видам действующих нагрузок.

Ранее был предложен<sup>16, 17</sup> для испытания на удар при низких температурах, прибор, в котором груз весом  $\sim 200$  г падает на испытуемый замороженный образец с различной, поддающейся регулированию высоты. В другом, аналогичном приборе, груз опускается с одной постоянной высоты, но имеются отдельные камеры для охлаждения и для испытания образца. По появлению трещин судят о пределе морозостойкости испытуемого образца полимера.

Методы испытания резин<sup>18</sup> предусматривают определение температуры хрупкости посредством изгиба охлажденного образца, закрепленного консольно, путем приложения ударной нагрузки на свободный конец образца. Температура, при которой образец дает видимые невооруженным глазом трещины или ломается, считается его температурой хрупкости.

В работе<sup>19</sup>, при изучении пластифицирующего действия на поливинилхлорид некоторых низкомолекулярных веществ, морозостойкость определялась на маятниковом приборе методом удара по замороженному образцу груза весом 500 г, падающего с высоты 300 м.м. Образцы считались выдержавшими испытание, если после удара груза они не имели трещин, видимых в лупу с десятикратным увеличением.

В Англии для испытания на морозостойкость при низких температурах пленочных полимерных материалов применяется метод Вильямса<sup>20</sup>, по которому сложенный пополам образец толщиной 0,58 м.м. после замораживания подвергается ударному действию молотка, снабженного пружиной.

В обзоре<sup>21</sup> описаны существующие методы и аппаратура для испытания полимеров на морозостойкость, где применяемые методы исследования подразделяются на методы, предусматривающие разрушение образцов, и методы, заключающиеся в измерении модуля упругости; подобные испытания пленок на морозостойкость проводят на специальном ударном аппарате.

Морозостойкость новой модификации полипропилена (попролина), полученного путем пластификации диоктилсебацинатом и действии сшивающего агента на полимер, определяли<sup>22</sup> по  $T_{xp}$ , при которой 50% испытуемых образцов разрушается. Образец охлаждали до определенной температуры и подвергали изгибу до заданной величины прогиба приложением ударной нагрузки.

Ударный метод нагружения применен и в работе<sup>23</sup>, где морозостойкость пленок можно определять при температуре начиная от  $-73^{\circ}$  и выше. При испытании образцы монтировали на раме и, после доведения до заданной температуры, пробивали нагруженным стержнем, движущимся с различной скоростью (от 14 до 38 100 см/мин) в зависимости от режима испытания. При этом определяли нагрузку, необходимую для пробивания пленки, соответствующую ей деформацию, критическую скорость и хрупкость образцов. Полученные результаты оказались несколько завышенными по сравнению с данными, полученными по другим методам.

Стандарты, принятые в ряде стран для характеристики морозостойкости, основаны на определении ударной вязкости при пониженных температурах, т. е. проводятся такие испытания, при которых образец в стандартных условиях подвергается действию падающего груза определенной величины. Эта методика изложена, например, в голландском стандарте<sup>24</sup> для кабелей с поливинилхлоридной изоляцией, и других стандартах<sup>25, 26</sup>. Тернер<sup>27</sup> предложил метод определения морозостойкости полимеров, имеющий ряд преимуществ перед стандартным<sup>25</sup>. Предложен также экспресс-метод определения хрупкости каучука при низких температурах<sup>28</sup>.

В германском патенте<sup>29</sup> предлагается специальный метод испытания кабельных покрытий. При этом отрезок провода длиной 1,5 м покрывают изоляцией и медленно охлаждают. Через каждые  $5^{\circ}$  охлаждения отрезок провода резко размахивается (имитируется удар кнута). Температуру морозостойкости полимерного покрытия при этом определяют по появлению трещин.

Сорокобаткина<sup>30</sup> предложила прибор для определения морозостойкости по  $T_{xp}$ , обеспечивающий регламентацию основных параметров: температуры, скорости и величины деформации.

Наряду с применением ударных методов испытания полимеров на морозостойкость, существует и ряд других. Так, например, в ГОСТе<sup>31</sup> при определении температуры хрупкости пользуются двумя способами: изгибом консольно закрепленного образца на заданную величину и сдавливанием петли полимерной пленки толщиной 0,5 мм. За температуру морозостойкости принимается температура, при которой 50% испытуемых образцов дают трещины или разрушаются при заданной деформации.

Принцип сгибания пленки на  $180^{\circ}$  применен и при испытании кабельного пластика на эргометре<sup>32</sup> и в ванночке<sup>33</sup>.

При испытании искусственной кожи на тканевой основе<sup>8</sup> производят не только изгибание образца на  $180^{\circ}$ , но и проглаживание образца гирей весом 1 кг. Кроме того, существует метод<sup>8</sup>, при котором пленку в виде петли протаскивают через щель (ширина две толщины пленки плюс 1 мм) со скоростью 100 мм/мин. За показатель морозостойкости принимают нагрузку, необходимую для протаскивания петли через щель при определенной температуре без разрушения образца и появления трещин.

Шульц и Менерт<sup>34</sup> предлагают характеризовать морозостойкость пленок температурой, при которой образец пленки в виде петли точно

установленных размеров коротким рывком, не разрушаясь, еще протаскивается через щель, размер которой стандартизирован.

Часто применяют метод испытания морозостойкости, при котором образец полимерной пленки наматывается в виде ленты с заданной скоростью на дюрн определенного диаметра, не давая трещин и разрушений. Этот метод носит название «изгиба на холода». В британском стандарте<sup>35</sup> предусмотрено наматывание ленты из поливинилхлоридного пластика толщиной 1,27 мм на дюрн 0,5 см со скоростью 1 об/сек. Этот метод широко применяется для испытаний кабельного пластика. Предусмотрено изменение диаметра дюрна в зависимости от толщины образца, что позволяет получать более или менее сопоставимые результаты при испытании различных образцов одного и того же материала. Так же предусмотрена и другая методика испытаний: образец охлаждают до заданной температуры и подвергают действию постоянной нагрузки (105,5 кгс/см<sup>2</sup>) в течение 30 сек. с последующим измерением удлинения образца.

На сравнении удлинений образца при нормальной и отрицательной температурах основан и метод испытания резин на морозостойкость<sup>36</sup>. В данном случае находятся коэффициент морозостойкости, который определяется как частное от деления удлинения рабочей части образца, охлажденного до определенной температуры, к удлинению при нормальной температуре под действием определенного груза.

Седлис и Лельчук<sup>37, 38</sup> предложили способ определения морозостойкости, по которому за показатель морозостойкости принимают температуру, при которой образец полимерной пленки под действием нагрузки за регламентированный промежуток времени растягивается на определенную величину. Авторы предложили также эмпирические формулы для подсчета температуры морозостойкости.

По методу<sup>39</sup>, образец искусственной кожи в течение 1 часа выдерживают в камере охлаждения, после чего испытывают его прочность на изгиб в аппарате Герфельда. Гофман<sup>40</sup> обратил внимание на то, что однократный изгиб образца искусственной кожи приводит к ошибочным выводам о морозостойкости, поэтому необходимы более длительные испытания на изгиб.

Морозостойкость полимерных пленок можно определять также по числу двойных перегибов до появления трещин или разрушения образца<sup>41</sup>. При испытании по такому методу показано, что повышение содержания пластификатора и более глубокая желатинизация увеличивает морозостойкость полимерных пленок.

Вормалд<sup>42</sup> определял в специально сконструированном аппарате зависимость числа перегибов (внешний диаметр согнутого образца равен шестикратной толщине), приводящих к разрушению образца поливинилхлоридной пленки при заданной температуре, в зависимости от содержания и типа пластификатора. Этим методом была установлена низкая эффективность трикрезилфосфата для получения морозостойких пластмасс; был сделан вывод о том, что частичная замена диоктилфталата в пленке линейным пластификатором — диоктилсебацинатом, повышает морозостойкость.

В некоторых работах рекомендуется использовать для определения морозостойкости пластмасс сжимающие усилия. Метод определения морозостойкости резины<sup>43</sup> при сжатии заключается в измерении на специальном приборе деформации образцов при нормальной температуре и сравнение ее с деформацией, полученной при отрицательных температурах и той же приложенной нагрузке. Показателем морозостойкости

служит температура, при которой коэффициент морозостойкости резины равен 0,1. Этот метод применим только для блочных образцов; для определения морозостойкости пленочных материалов предлагается деформация образца в виде цилиндра (свернутой пленки толщиной 20—200 мк) под действием определенной сжимающей нагрузки<sup>44</sup>. Деформированный образец извлекают из камеры и рассматривают невооруженным глазом. Наличие трещин — критерий, по которому судят о морозостойкости материала.

Ряд авторов<sup>45</sup> испытание на морозостойкость искусственной кожи рекомендуют проводить в приспособлении к холодильной камере «Шонпер». Морозостойкость характеризуется нагрузкой, необходимой для сжатия охлажденного образца пленки в виде трубы (диаметром 65 мм и длиной 100 мм), закрепленного в специальных зажимах деформометра.

Поскольку излом материала является более критическим показателем, чем временное увеличение жесткости на холода, испытания на морозостойкость, предусматривающие определение температуры хрупкости, применяют чаще, чем методы, основанные на определении предельной «температуры при скручивании на холода»<sup>46</sup>. Метод заключается в измерении при заданной температуре угла поворота верхней части стандартного образца, жестко закрепленного в подвижном верхнем зажиме, под действием определенного вращающего момента относительно неподвижного нижнего зажима и последующем расчете величины модуля упругости. В процессе испытаний этим методом определяют температуру, при которой достигается стандартный модуль жесткости. При рассмотрении опубликованных результатов необходимо, однако, учитывать, что во многих случаях используют различные значения для стандартной величины модуля жесткости. Морозостойкость характеризуемая модулем скручивания, определяется по стандартам<sup>47, 48</sup>.

Однако некоторые исследования<sup>50</sup> проводили по измененной методике. Хотя испытания в данном случае проводили по стандарту<sup>48</sup>, но морозостойкость характеризовалась температурой, при которой образец разрушается при кручении не на 200, а на 360°. Было показано, что у образцов, состаренных в естественных условиях, морозостойкость значительно снижается.

Хайс и Ланнен<sup>51</sup> предложили метод определения гибкости пластифицированного ПВХ путем измерения углов закручивания образцов при определенном значении крутящего момента ( $5,68 \cdot 10^5$  дн. см.). Морозостойкость характеризовалась температурой, которую должен иметь образец для того, чтобы под действием данного момента угол закручивания составлял 200°.

При изучении морозостойкости по возрастанию жесткости, было установлено<sup>52</sup>, что на жесткость пленочных материалов влияют толщина и линейные размеры образцов.

Так как гибкость полимера может быть охарактеризована какущимся модулем эластичности при испытании на изгиб и кручение и поскольку существует линейная зависимость между температурой достижения модуля эластичности и концентрацией пластификатора, можно найти<sup>53</sup>, при какой температуре будет достигнут заданный модуль эластичности при определенном содержании пластификатора, т. е. этим методом качественно можно определять морозостойкость.

Бартенев и Зуев<sup>54</sup> изучили связь между коэффициентом морозостойкости и максимумом механических потерь каучукоподобных полимеров при многократных деформациях в области стеклования (коэффициент

морозостойкости определяли<sup>55, 56</sup> как отношение амплитуды деформации при заданной температуре к амплитуде колебаний при +20°).

Как видно из вышеизложенного, применяющиеся в различных отраслях техники методы определения морозостойкости имеют качественный характер, недостаточно чувствительны, громоздки, трудоемки и приложимы лишь к вполне определенным условиям эксплуатации изделий из полимеров. По этим методам чисто эмпирически подбирают характер деформирующего усилия, скорость его приложения и другие условия испытания. Результат действия деформирующего усилия — возникновение на образцах трещин или других дефектов — определяют обычно визуально. По приведенным выше методам образцы доводят до разрушения, что не всегда является возможным и целесообразным.

В последнее время был предложен ряд новых методов изучения морозостойкости полимеров. Канавец и Ярцев<sup>57</sup> показателем морозостойкости полимерных пленок предложили считать величину обратимой упруго-эластической деформации при растяжении, характеризующую неразрушенную внутреннюю структуру материала. В этом случае температуру морозостойкости находят по графику зависимости «упруго-эластическая деформация (%) — температура».

Штединг и Каргин<sup>14</sup> показали принципиальную возможность использования для определения морозостойкости полимеров термомеханических характеристик зависимости деформации от температуры, получаемых при одноосном растяжении образцов на специальном приборе — деформометре<sup>58</sup>. При данном методе определения морозостойкости, как уже отмечалось выше, находят температуру граничной зоны отсутствия сегментальной подвижности цепных макромолекул и зону ее возникновения, внешним признаком которой является наблюдаемое появление минимальной величины деформации. Эту температуру и принимают авторы за показатель морозостойкости пленочных полимерных материалов. Предлагаемый метод является значительным шагом вперед в определении морозостойкости, однако он требует изготовления специального и довольно сложного прибора — деформометра.

В работах<sup>59, 60</sup> для определения морозостойкости полимерных пленок был использован принцип, предложенный Каргиним и Штедингом. Однако в качестве прибора был применен специально приспособленный для этих целей и обычно применяемый в технике для определения морозостойкости резин прибор<sup>36</sup>, в конструкцию которого и, особенно, методику измерения были внесены определенные изменения и дополнения<sup>59</sup>, что позволило повысить точность измерения и использовать уже выпускаемый промышленностью прибор. Применение для исследования морозостойкости метода Каргина — Штединг с учетом предложенных нами<sup>60</sup> изменений методики и аппаратуры позволяет не только более точно определять абсолютные значения морозостойкости полимерных пленок, но и количественно проследить влияние на полимеры различных внешних факторов (количества и типа пластификаторов, режимов переработки, процессов старения и т. п.). Результаты опытов хорошо коррелируют с данными других физических методов исследования, например, термомеханическими и реологическими.

### 3. Зависимость морозостойкости полимеров от различных факторов

Ранее качественно наблюдалось<sup>11</sup>, что морозостойкость полимерных материалов зависит прежде всего от уровня физико-механических показателей самих полимеров. Обычно, чем выше гибкость и растяжимость полимеров при комнатной температуре, тем выше морозостойкость.

кость полимерных материалов на их основе. Большая степень полимеризации и высокая однородность по величине молекулярного веса, незначительное содержание в полимере низкомолекулярных фракций и необходимая гибкость макромолекулярных цепей также благоприятствуют получению морозостойких полимерных материалов.

Известно, что основными путями повышения морозостойкости аморфных полимеров является пластификация низкомолекулярными и полимерными пластификаторами, а кристаллических — сополимеризация и модификация, т. е. изменение свойств полимеров путем химического взаимодействия их с низкомолекулярными модификаторами<sup>9</sup>, например, при совместной обработке смесей на вальцах, в смесителях и т. п. Для одновременного повышения морозостойкости и снижения температуры стеклования кристаллических полимеров необходимо вводить, как правило, смеси пластификаторов и модификаторов, или использовать сополимеризацию с последующей пластификацией полученных сополимеров. Морозостойкость полимеров очень существенно зависит от содержания пластификаторов<sup>61</sup> и, очевидно, от их химического строения.

Вместе с тем, Бауэр и Кокс<sup>62</sup>, рассмотрев основные классы пластификаторов, обычно применяемых для увеличения эластичности полимеров винилового ряда при низких температурах, при содержании пластификатора менее 50% не обнаружили зависимости эффективности от типа пластификатора и предложили подбирать пластификаторы только с учетом их совместимости с полимером, негорючести, малой летучести и т. п. Причем, по данным тех же авторов, смеси пластификаторов синергическим действием не обладают, что, однако, опровергают последующие работы. Оказалось<sup>63</sup>, что морозостойкость кабельного поливинилхлоридного пластика можно заметно повысить применением смесей пластификаторов: низкомолекулярного моноэфира и высокомолекулярного полиэфира, получаемых на основе фталевого ангидрида, триэтиленгликоля, себациновой кислоты и алифатического спирта.

Как показали опыты других авторов<sup>19, 64</sup>, морозостойкость образцов пластифицированного ПВХ существенно зависит от химического строения пластификаторов. Так, например, при эквимолекулярном содержании трибутилфосфата (ТБФ) и трикрезилфосфата (ТКФ) в ПВХ, пленки с ТБФ, имеющим линейные боковые цепи, более морозостойки.

В работе<sup>65</sup> показано, что применение пластификаторов с низкой точкой замерзания не всегда гарантирует улучшение морозостойкости полимеров. Например, морозостойкость поливинилхлоридной пленки, пластифицированной диоктиладипинатом ( $T_{\text{замер}} = 75^\circ$ ) ниже, чем у пленок с эквимолекулярным содержанием диоктилсебацината ( $T_{\text{замер}} = 48^\circ$ ).

Форман<sup>66</sup>, исследуя влияние пластификаторов на неопреновые каучуки, показал, что более высоким пластифицирующим действием при низких температурах обладают нелетучие пластификаторы с большей вязкостью, более высокой температурой кипения и малой упругостью пара.

Федотова и Карп<sup>67</sup> для повышения морозостойкости пластифицированного ПВХ использовали в качестве пластификатора смесь желатинизирующего пластификатора и смазки.

Интересное явление обнаружено Козловым и сотр.<sup>68</sup> при изучении особенностей действия на полистирол смеси пластификаторов. Оказалось, что смесь низкомолекулярного пластификатора (фенилтрибутиксилана) с олигомерным (полидифенилоксиланом) дает существенный

синергический эффект пластификации — наблюдается значительно большее смещение  $T_c$  и  $T_{тек.}$  под действием смеси подобных пластификаторов.

В зависимости от наличия групп, способных к поляризации, получены<sup>69</sup> пластификаторы различных типов: содержащие полярные и алифатические группы (например, триоктилфосфат), которые трудно совмещаются с ПВХ, но существенно повышают морозостойкость полимера, и полярно-ароматического строения (ТКФ), которые хорошо желатинизируются с ПВХ, но очень незначительно повышают его морозостойкость.

Обычно широко применяемые<sup>15, 70-73</sup> морозостойкие пластификаторы представляют собой диэфиры алифатических дикарбоновых кислот, таких, как адипиновая, себациновая и др.

Количество морозостойких пластификаторов в композиции определяется необходимой степенью эластичности, которой должен обладать пластифицированный материал при низких температурах.

Замечено<sup>15, 51</sup>, что при данном общем количестве вводимого пластификатора для ПВХ существует линейная зависимость между количеством пластификатора в смеси и мягкостью пластика, предельной температурой «скручивания на холода» и логарифмом объемного сопротивления.

В последнее время стали широко применять для получения морозостойких композиций пластификаторы, приготовленные на основе линейных спиртов<sup>74</sup>, и эпоксистеарата<sup>15</sup>. В работе<sup>75</sup> показано, что наибольшую морозостойкость полимеры приобретают в случае применения в качестве пластификаторов сложных эфиров органических кислот с числом углеродных атомов в цепи 6—8. Эфиры с большим числом углеродных атомов в цепи хуже совмещаются с полимерами и склонны к вымерзанию из композиций при низких температурах. Разветвленность структуры исходного спирта также оказывает большое влияние на морозостойкость полимерного материала, существенно снижая ее<sup>76</sup>. Так, например, при введении в ПВХ различных эфиров фталевой кислоты со спиртами, содержащими 8 атомов углерода, морозостойкость уменьшалась в ряду: *n*-октиловый > *i*-гексиловый > 2-этилгексиловый > *i*-октиловый > 2-этилметилпентиловый эфир. Наличие в молекулах эфиров фталевой кислоты нескольких ароматических ядер или полярных групп отрицательно влияет на морозостойкость пластифицированного полимера<sup>77</sup>. Показано<sup>78</sup>, что диэфиры изофталевой кислоты придают ПВХ высокую морозостойкость. Отмечается<sup>79</sup>, что, хотя фталаты и широко применяют для пластификации ПВХ, они недостаточно морозостойки, кроме того, горючи. Фосфаты с ароматическими боковыми цепями характеризуются малой горючностью, но низкой морозостойкостью. Линейные пластификаторы — себацинаты и адипинаты, придают довольно высокую морозостойкость ПВХ, но горючи. Для получения морозостойких полимерных материалов и в данном случае целесообразно применять смеси пластификаторов, с введением в состав хлорпарафинов и других галоидосодержащих соединений. Как показано в работе<sup>80</sup>, морозостойкость ПВХ с нитрофталевыми эфирами выше, чем с эквимолекулярными количествами фталатов.

Следует подчеркнуть, что наполнители и пигменты, как правило, снижают морозостойкость пластмасс<sup>11, 42, 81, 82</sup> и требуют дополнительного количества пластификаторов. Рассматривая вязкоупругие свойства ПВХ, пластифицированного ТКФ и ДОА, Эрих<sup>83</sup> показал, однако, что малые количества очень тонкодисперсного наполнителя — известняка действуют как дополнительный пластификатор, несколько снижая

значение модулей и повышая относительное удлинение при растяжении.

Установлено, что морозостойкость полимеров повышается при ориентации и при предварительной вытяжке. Александров<sup>6</sup> отмечает, что высокоориентированные полимеры при температурах, на несколько десятков градусов ниже температуры стеклования ( $T_g$ ), сохраняют гибкость. Вытянутый ПВХ приобретает гибкость, малоизменяющуюся при понижении температуры<sup>11</sup>. Эффект вытяжки тем значительнее, чем меньше содержание пластификатора. Наибольший эффект был достигнут комбинированием морозостойкой смеси смягчителем и механической вытяжкой. Рост морозостойкости при вытяжке наблюдал и ряд других авторов<sup>84, 19</sup>.

Особенно большое практическое значение процесс ориентирования находит в производстве пленок. По сравнению с неориентированными пленками из ПВХ, ориентированные обладают высокими механическими свойствами и хорошей морозостойкостью<sup>85, 86</sup>.

Ряд авторов<sup>87</sup> установил, что атмосферное старение влияет на температуру хрупкости при ударе больше, чем на другие механические свойства. Отмечено также, что на морозостойкость пленок, пластифицированных одним пластификатором, атмосферные условия влияют тем значительнее, чем больше содержание пластификатора. Все методы, направленные на стабилизацию полимеров, как правило, обеспечивают сохранение и уровня морозостойкости полимерных материалов на их основе. Однако изменение морозостойкости полимеров в процессе старения в целом изучено недостаточно.

Увеличение морозостойкости линейных полимеров за счет введения достаточного количества желинизирующих пластификаторов обычно сопровождается уменьшением их прочности. Однако, как показано в работах<sup>88, 89</sup>, частичное «сшивание» полимеров позволяет в некоторых случаях повышать морозостойкость и полимерных материалов на их основе, одновременно увеличивая их прочность.

Каргин, Соголова и Талипов<sup>90</sup> установили зависимость ряда свойств полимеров от характера вторичных надмолекулярных структур. Вероятно, придавая полимерам оптимальную структуру<sup>91</sup> можно активно влиять на их физические свойства, в том числе и на степень морозостойкости полимерных материалов на их основе. Постановка подобных исследований представляет большой научный интерес.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, Вестник АН СССР, 14, № 7—8, 51 (1944).
2. Э. И. Берг, Технол. синтетич. пласт. масс., Госхимиздат, 1954.
3. А. А. Тагер, Усп. химии, 8, 557 (1949).
4. R. Eckege, Kautschuk und Gummi, 9, 1, 2, WT (1956). 9, WT 31 (1956).
5. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезин, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», М., 1966.
6. А. П. Александров, Тр. 1 и 2 конф. по высокомол. соед., Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 57.
7. Ю. С. Лазуркин, Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии, Докт. диссерт., Ин-т физ. пробл. АН СССР им. С. И. Вавилова, М., 1954.
8. ГОСТ 8974—59.
9. В. В. Черная, Р. Л. Вольченко, Усп. химии, 31, 336 (1962).
10. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», М., 1968.
11. В. И. Седлис, см.<sup>6</sup>, стр. 70.
12. К. Тиниус, Пластификаторы, «Химия», М., 1964.
13. ПГ 717—90.
14. М. Н. Штединг, В. А. Каргин, Механика полимеров, 2, 3 (1965).
15. Н. С. Миггитт, Brit. Plast., 35, 510 (1962).

16. Н. В е р г е р, *Kunststoffe*, **30**, 35 (1940).
17. Р. Н о в а с к, Там же, **33**, 297 (1943).
18. ГОСТ 7912—56.
19. В. А. Воскресенский, И. С. Шамсутдинов, Изв. вузов, Химия и химич. технол., **4**, 117 (1958).
20. Н. О. W i l l i a m s, *Brit. Plast.*, **31**, 107 (1958).
21. W. P l a c z e k, *Polim. tworzywa wielkocza steczkowe*, **7**, 266 (1962).
22. В. Е. Г у л ь, Е. Г. Л ю б е ш к и н а, *Пласт. массы*, **1966**, № 1, 68.
23. M. G a r a g o, *Silver Anniver. Annual Techn. Conf. Techn. Paper Soc. Plast Engers*, Stamford, Vol. **13**, 795.
24. Голландский стандарт K—26.
25. ASTM D746—57T.
26. ASTM D1790—60T.
27. S. T u g p e r, *Brit. Plast.*, **31**, 526 (1958).
28. ASTM D736—54T.
29. Герм. пат. 749564 (1937).
30. М. С. С о р о к о б а т к и н а, Тр. ВНИИПИК, **1965**, № 16, 58.
31. ГОСТ 10995—64.
32. ГОСТ 2068—61.
33. ГОСТ 5960—51.
34. G. S c h u l z, K. M e h n e r t, *Kunststoffe*, **39**, 157 (1949).
35. Британский стандарт 2671 (1955).
36. ГОСТ 408—66.
37. В. И. С е д л и с, Ш. Л. Л е л ь ч у к, Зав. лаб., **23**, 329 (1957).
38. Ш. Л. Л е л ь ч у к, В. И. С е д л и с, *ЖПХ*, **31**, 790 (1958).
39. Н. H e r f e l d, V. S c h u b e r t, *Kunststoffe*, **31**, 176 (1941).
40. G. H o f m a n, *Chem. Techn.*, **4**, 282 (1952).
41. Z. H r a b a l, K. K o t i k, *Kažafství*, **6**, 163 (1956).
42. D. W o r m a l d, *Brit. Plast.*, **31**, 392 (1958).
43. ГОСТ 10672—63.
44. Д. Г. Б о р и с о в, В. А. О б у х о в и ч и д р. Зав. лаб., **1966**, № 5, 613.
45. Р. Ш. И с а к о в, С. А. П а в л о в, И. В. П л о т н и к о в и д р., Кожевенно-обувная промышленность, **1968**, № 2, 25.
46. F. H. C l a s h, R. M. B e r g, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1218 (1942).
47. ASTM D1043—61T.
48. Венгерский стандарт MSL 7257/3.101.
50. E. L a c z k o, *Műanyag es gumi*, **4**, 126 (1967).
51. R. H a u y e s, D. A. L a p p o n, *Brit. Plast.*, **26**, 291, 305 (1953).
52. М. С. С о р о к о б а т к и н а, В. Н. Ф о к и с т о в, Е. В. З о т о в а, В. Г. М а р к у ш к и н, Тр. ВНИИПИК, **1966**, № 17, 143.
53. A. B e a u c a l e t, *Rev. gén. caoutchouc*, **33**, 1141 (1956).
54. Г. М. Б а р т е н е в, Ю. В. З у е в, Каучук и резина, **1960**, № 8, 18.
55. Г. М. Б а р т е н е в, В. Д. З а й ц е в а, Высокомол. соед., **1**, 9 (1959).
56. Г. М. Б а р т е н е в, С. Б. Р а т н е р, Н. М. Н о в и к о в а, К. С. К о н е н к о в, Хим. промышл., **1954**, № 4, 32.
57. И. Ф. К а н а в е ц, Б. М. Я р ц е в, Пласт. массы, **1965**, № 5, 61.
58. Ю. М. М а л и н с к и й, Г. Л. С л о н и м с к и й, Зав. лаб., **1956**, 1247.
59. В. И. П о п о в, В. А. Воскресенский, Там же, **1968**, 1404.
60. В. И. П о п о в, В. А. Воскресенский, Механика полимеров, **1969**, 377.
61. K. J a p o t t a, *Plastverarbeiter*, **11**, 225 (1960).
62. W. H. B a u e r, R. L. C o x, *Plast. Technol.*, **7**, 34 (1963).
63. Г. А. К о т л я р е в с к и й, Р. С. Б а р и ш т е й н, В. Г. Г о р б у н о в а, Авт. свид. СССР 118350 (1959).
64. F. C l a s h, R. M. B e r g, *Mold. Plast.*, **1944**, Jili, 119.
65. A. P r o u s t, *Plast. inform.*, **129**, 10 (1956).
66. D. W. F o r m a n, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 738 (1944).
67. О. Я. Ф е д о т о в а, А. С. К а р и, Тр. МХТИ им. М е н д е л е е в а, **29**, 69 (1959).
68. П. В. К о з л о в, М. С. Б о р д к и н а, Ф. З. Д ж а б а р о в, И. Д. С и з о в а, Высокомол. соед., **9Б**, 800 (1967).
69. O. L e u c h s, *Kunststoffe*, **46**, 547 (1956).
70. A. A. C a t a l a n, *Rev. plast.*, **52**, 226 (1958).
71. K. R ü t t g e r, *Gummi u. Asbest*, **13**, 606 (1960).
72. P. C. B a r i s t h e i n, Г. А. К о т л я р е в с к и й, Пласт. массы, **1961**, № 2, 57.
73. N. L. P e r g u, *Plast. World*, **21**, 40 (1963).
74. Chemical Processing, December, 1962.
75. A. F e l i x, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 333 (1942).
76. Акадзаме Иосикадзу, *Plast. Mold. Japan*, **4**, 1 (1967).
77. В. А. Воскресенский, *ЖПХ*, **34**, 225 (1961).
78. А. И. К у т е н о в а, Е. И. Г у р ь я н о в и д р. Пласт. массы, **1964**, № 2, 52.

79. B. Bianchi, Poliplasti, **81**, 29 (1964).
80. B. A. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Коллоид. ж., **27**, 19 (1965).
81. Tsukisaka Ryogo, Hashi Masayuki, Japan Plast. Age, **3**, 27 (1965).
82. W. W. Hargrave, Kunststoffe, **56**, 704 (1966).
83. R. Sabia, F. R. Eirich, J. Polymer Sci., **A2**, 1909 (1964).
84. В. Е. Гуль, Пласт. массы, **1968**, № 12, 35.
85. Аояги Цутому, Саката Кадзуюки, Vinylsand Polymer, **7**, 15 (1967).
86. И. И. Сланян, Г. И. Кутянина, Пласт. массы, **1965**, № 2, 43.
87. W. Birlnthalerg, G. Falk, Kunststoffe, **49**, 439 (1959).
88. В. Е. Гуль, Д. Л. Федюкин, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **15**, 16 (1953).
89. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, А. И. Шаргородский, Механика полимеров, **6**, 7 (1965).
90. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. И. Талипов, ДАН, **142**, 844 (1962).
91. В. А. Каргин, сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1969.

Кафедра пластических масс  
Казанского инженерно-строительного института