

У С П Е Х И Х И М И И

т. XL

1971 г.

Вып. 1

УДК 66.063.72

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

*В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Е. И. Абрамова
и Н. С. Прохорова*

В обзоре приводятся литературные данные о развитии теории пластификации аморфных и кристаллических полимеров низкомолекулярными и высокомолекулярными пластифицирующими добавками, явлениях антипластификации, особенностях действия малых добавок пластификаторов и влияния химического строения, размера и формы молекул пластификаторов на эффект пластификации полимеров.

Дается характеристика применимости современных физических и физико-химических методов (термомеханика, термография, реология, методы ЯМР, ИКС, диэлектрических и механических потерь) для исследования пластифицированных систем.

Библиография — 213 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	142
2. Пластификация и химическое строение пластификаторов	145
3. Пластификация полимеров высокомолекулярными соединениями	149
4. Современные методы исследования пластифицированных систем	153

1. Введение

Большое значение для дальнейшего прогресса в области высокомолекулярных соединений имеет разработка эффективных методов их модификации¹, среди которых важная роль принадлежит пластификации². Действительно, полимеры практически редко применяются в индивидуальном (чистом) виде, вследствие их хрупкости, трудности переработки в изделия, склонности к растрескиванию при хранении и эксплуатации и т. п. При пластификации удается не только устранить отмеченные выше недостатки, но и придать модифицируемому полимеру новый комплекс ценных технических свойств.

Проблема пластификации полимеров привлекает внимание многих исследователей, достигнутые в этой области результаты частично обобщены в ранее опубликованных обзорах³⁻⁵ и серии работ советских и зарубежных авторов⁶⁻¹³.

Настоящий обзор посвящен, в основном, рассмотрению роли химического строения пластификаторов при пластификации полимеров, совершенным системам и современным методам исследования пластифицированных полимеров.

Проблема пластификации полимеров долгое время решалась исключительно эмпирическим путем. По мере развития науки о полимерах, расширения знаний об их структуре менялись и понятия о сущности явления пластификации. Развитие представлений о пластификации можно условно разделить на несколько этапов. Первый этап характеризуется сугубо эмпирическим подходом к вопросу подбора пластификаторов, роль которых сводилась только к эффекту смазки. Затем, начиная с работ Обриста¹⁴ (двадцатые — тридцатые годы текущего столетия), преобладают коллоидно-химические представления, рассматривающие системы полимер — пластификатор как лиофильные коллоиды, в которых пластификаторы образуют сольватные оболочки на поверхности асимметричных частиц дисперсной фазы полимера.

Однако уже в тридцатые годы начинаются более глубокие исследования природы высокомолекулярных соединений. В работах Каргина, Папкова и Роговина¹⁵ было показано, что коллоидно-химические представления не применимы к пластифицированным системам.

В работе¹⁶ установлены основные кинетические закономерности поведения полимеров при растворении и набухании и изучены тепловые эффекты растворения стеклообразных полимеров в зависимости от плотности упаковки структурных элементов.

В тот же период была предложена новая интерпретация эффекта пластификации как фактора, снижающего хрупкость полимеров, благоприятствующего протеканию релаксационных процессов, предотвращающих возникновение и прорастание трещин при заданной величине деформирующих сил^{17, 18}. В дальнейшем была найдена количественная зависимость прочности полимеров от времени воздействия на них деформирующих сил^{19–22}.

При помощи рентгенографического и электронографического методов^{23, 24} были достигнуты значительные успехи в изучении структуры полимеров и их поведения при ориентации. Известную роль сыграли также работы по определению дифференциальных теплот сорбции²⁵.

В работах^{26, 27} были развиты не изменившиеся и в настоящее время представления о природе текучести и эластичности полимеров.

Было также установлено^{28–30}, что линейные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Позднее установлено³¹ наличие двух дополнительных (промежуточных) физических состояний — вынужденно-эластического и вынужденно-пластического, а в работе³² с помощью метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) обнаружено существование нескольких температур перехода ниже температуры стеклования T_c и изучена их зависимость от химической структуры полимеров.

Следующий этап в развитии представлений о пластификации составляют работы сороковых — начала шестидесятых годов текущего столетия. В этот период принципиально новый подход к исследованию процесса пластификации полярных и неполярных полимеров проявился прежде всего в работах Журкова с сотр.^{33–35}. Проведенные исследования позволили авторам сформулировать широко известное ныне правило пластификации «Правило равных мольных долей», согласно которому эффект пластификации полярных полимеров полярными пластификаторами при равных мольных долях последних одинаков и не зависит от размера, химической природы и строения молекул пластификаторов. Примерно аналогичные выводы сделал Фуосс³⁶ при изучении закономерностей пластификации поливинилхлорида (ПВХ), однако для сополимеров винилхлорида закономерности пластификации оказались более сложными.

Каргин и Малинский^{37, 38} при сравнительном изучении влияния объемной и мольной концентраций различных пластификаторов на температуру стеклования полимеров установили, что снижение T_c неполярных и слабо полярных полимеров достаточно полно подчиняется выведенному авторами «Правилу равных объемов», по которому равные объемные доли пластификаторов дают одинаковый эффект пластификации. Так как «Правило равных мольных долей» и «Правило равных объемов» являются, очевидно, отражением двух различных механизмов пластификации, каждому из этих правил подчиняются лишь некоторые системы, в которых преобладает действие одного из механизмов, в то время как многочисленные реальные системы могут иметь большие или меньшие отклонения от каждого из упомянутых правил³⁹.

Каргин и Слонимский⁴⁰ установили, что при пластификации малые молекулы пластификаторов, располагаясь между макромолекулярными цепями и раздвигая их, не вызывают обязательного снижения взаимодействий между ними, так как введенный пластификатор сам способен к взаимодействиям с макромолекулярными цепями. Изменение вязкости при введении пластификатора, т. е. эффект пластификации, авторы⁴⁰ связывают главным образом с изменением геометрического характера расположения молекул.

Наличие энергетического взаимодействия молекул пластификаторов с некоторыми функциональными группами макромолекул полимера и образованием своего рода сорбционных молекулярных соединений качественно отмечено также в ряде других работ^{41–43}. Особенность действия пластификаторов на полимеры в работе⁴⁴ связывается с наличием в полимере и пластификаторе способных к взаимодействию групп, наиболее выгодным их взаимным расположением, формой молекул пластификатора и влиянием чисто геометрических факторов.

Типичный пластификатор в среде полярного полимера распределяется не хаотически, поскольку взаимодействует преимущественно с полярными группами полимера, блокируя их силовое поле¹¹. Было установлено, что T_c полимеров под действием желатинирующих пластификаторов существенно смещается в сторону низких температур⁴⁰.

Каргин с сотр.^{45–47} показали приложимость правил равных «мольных долей» и «равных объемов» к кристаллическим полимерам, привитым сополимерам и блок-сополимерам.

Новые представления о структуре линейных полимеров, выдвинутые Каргиным, Китайгородским и Слонимским^{48–50}, позволили более точно объяснить сущность и механизм явления пластификации. Эти работы открывают новый этап в развитии теории пластификации.

Каргин, Козлов, Асимова и Ананьева⁵¹ изучили процесс пластификации жесткоцепного полимера — целлюлозы, плохо совместимого с пластификаторами, и открыли два различных механизма пластификации. Действие пластификаторов на целлюлозу авторы рассматривают с точки зрения пачечной теории строения линейных полимеров. Пластификация является внутрипачечной, если энергетическое взаимодействие молекул пластификатора с активными группами полимерных цепей сильнее, нежели межмолекулярное взаимодействие в самом полимере. Пластифицирующее действие таких неограниченно смешивающихся с полимером пластификаторов приводит к разрушению любых вторичных структурных образований. 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; при этом осуществляется лишь межпачечная (межструктурная) пластификация, без сколько-нибудь существенного изменения эластических свойств системы. Полимерные материалы, полученные методом межпачечной пластификации, характеризуются высокой прочностью, удельной ударной вязкостью и морозостойкостью^{52, 53}.

Козлов, Асимова и Перепелкин⁵⁴ показали, что для поликарбонатов, характеризующихся сравнительно медленными релаксационными и кристаллизационными процессами и склонных к образованию четко выраженных вторичных структур, возможны и внутрипачечная, и межпачечная пластификации.

Каргин, Соголова и Талипов⁵⁵ установили, что при пластификации кристаллического полистирола существенно меняются условия образо-

вания вторичных структур, характерных для непластифицированного полимера. Как отмечают авторы, в случае кристаллических полимеров равные объемные доли различных пластификаторов приводят к образованию сферолитов различной величины, т. е. правило «Равных объемов» не соблюдается.

Новые представления о механизме пластификации, естественно, приложимы^{56, 57} и к линейным аморфным полимерам типа ПВХ. Так, введение небольших количеств пластификаторов в ПВХ приводит к повышению его упорядоченности^{58–62}. В этом случае пластификаторы не смягчают полимер, а делают его более жестким и хрупким. Отмечено^{58, 61}, что рефлексы на рентгенограммах становятся наиболее резкими при содержании пластификаторов ~ 10 вес. %.

Для ряда вулканизатов также было отмечено⁶³, что при малых добавках пластификаторов их механические свойства изменяются немонотонно. Это явление объяснено различиями в подвижности элементов структуры, обеспечивающей сглаживание пика напряжений в вершине микродефекта.

Представляется⁵⁷ возможным объяснить эффект упрочнения ПВХ под действием малых доз пластификаторов с точки зрения явлений межструктурной и внутриструктурной пластификации. В таком случае малые добавки полярных пластификаторов вызывают эффект межструктурной пластификации, при этом возрастает жесткость и прочность полимера, снижается тангенс угла диэлектрических потерь⁶⁴, в то время как большие дозы тех же пластификаторов приводят к внутриструктурной пластификации, сопровождающейся противоположным изменением свойств данной полимерной системы. Очевидно, в системах с малыми дозами пластификаторов имеют место две противоположные тенденции: стремление к более плотной упаковке цепей и пачек и разупорядочивающее влияние теплового движения, с преобладанием в итоге первой тенденции^{65, 66}.

При введении в кристаллические полимеры малых добавок пластификаторов наблюдается колебательный характер изменения температуры стеклования, что связано со структурными превращениями изучаемого полимера⁶⁷. Малые добавки пластификаторов в ряде случаев могут вызвать структурную пластификацию многокомпонентных систем, что показано⁶⁸ на примере системы лак винилфлекс — трикрезилфосфат.

Липатов^{69–71} исследовал процесс стеклования наполненных стеклянным порошком полистирола и полиметилметакрилата, содержащих различное количество пластификатора — диметилфталата, и установил, что пластификация наполненных полимеров является межструктурной пластификацией, обусловленной нарушением связей типа полимер — поверхность наполнителя и полимер — полимер.

2. Пластификация и химическое строение пластификаторов

Правила пластификации, предложенные советскими учеными и рассмотренные выше, сыграли большую роль в развитии представлений о сущности и механизме явления пластификации. Естественно, возникает вопрос о том, как и в какой мере особенности химического строения пластификаторов или, по крайней мере, их гомологических рядов, влияют на эффект пластификации полимеров. (Эффект пластификации можно определить как степень снижения температуры стеклования, прочности и повышения эластичности, или как степень изменения других физических свойств полимера под действием эквимолекулярных долей введенных пластификаторов).

В работах ряда зарубежных и советских авторов^{72–76} роли химического строения пластификаторов ранее существенного значения не придавали. Отмечали, что химическое строение полимеров и пластификаторов активно влияет лишь на степень совместимости компонентов, а не на величину пластифицирующего эффекта. Считалось, что степень воздействия пластификаторов на линейные полимеры зависит главным образом от их концентрации; при этом пластификаторы, имеющие примерно одинаковый размер и форму молекул, характеризуются близким пластифицирующим эффектом.

Бэйкер⁷⁷, изучая рентгенограммы пластифицированных кристаллических полимеров, предположил, что первоначальная кристаллическая структура полимера в присутствии желатинирующих пластификаторов изменяется. Для пластификаторов-смазок аморфное гало лишь накладывается на фазовую диаграмму полимера. Однако в работе Алфрея⁷⁸ при изучении систем: полимеры винилового ряда — трикрезилфосфат на рентгенограммах не обнаружено каких-либо изменений первоначальной кристаллической структуры полимеров под действием пластификатора. Тем не менее, специфичность действия пластификаторов и необходимость учета химического строения при их подборе отмечены во многих случаях⁷⁹.

Влияние химической природы, размера и формы молекул пластификаторов на эффект пластификации линейных полимеров эквимолекулярными долями триоктилфосфата, трикрезилфосфата и др. установлено в работах^{80–82}. Неодинаково ведут себя в композициях и пластификаторы, имеющие различные длину углеводородных радикалов и молекулярный вес⁸³. Влияние длины цепи неполярной части молекул пластификаторов на T_c поливинилбутираля изучали в работе⁸⁴, а для других систем — в работе⁸⁵.

Опыты по пластификации синтетических каучуков показали^{86, 87}, что для дивинилстирольного каучука наибольший эффект пластификации дают неполярные пластификаторы, причем при малом содержании таких пластификаторов достаточно удовлетворительно соблюдалось «Правило равных объемов». При более значительном содержании пластификаторов наблюдалось существенное отклонение от этого правила, и тогда T_c каучука в присутствии неполярных пластификаторов оказывалась ниже, чем в присутствии полярных; в этом случае особенности химического строения пластификаторов становятся ощущимыми.

Зависимость эффекта пластификации от особенностей структуры пластификаторов установлена и многими зарубежными учеными^{88–90}. В частности, наблюдалось⁹¹ изменение механических свойств линейных полимеров в зависимости от химического строения пластификаторов (влияние на эффект пластификации длины углеводородной цепи и относительного содержания полярных групп в эфирах метакриловой кислоты). Здесь различие химического строения существенно сказывалось на величине модуля эластичности и прочности образцов при одинаковом содержании пластификаторов.

Полярные пластификаторы обычно более эффективны по отношению к ПВХ, чем слабо полярные⁹². В работах^{93, 99} показано, что с уменьшением относительного содержания полярных групп в эфирных пластификаторах их растворяющая способность, совместимость и эффективность для ПВХ заметно снижаются.

Наблюдалась⁹⁴ специфическая зависимость минимума температуры текучести пластифицированных полимеров от особенностей строения пластификаторов, имевших одинаковый молекулярный вес; с увеличением до определенного предела длины цепи боковых углеводородных

радикалов в использованных пластификаторах — эфирах фталевой кислоты эластичность полимеров повышалась.

В ряде работ^{95, 96} отмечается сложная природа связей в системе полимер — пластификатор, зависящая от особенностей их строения. Подчеркивается, что малые количества различных пластификаторов неодинаково удерживаются полимером. Достигается такая точка, в которой увеличение содержания пластификаторов не приводит к связи их с цепями полимера. Именно эта часть пластификаторов подвержена в первую очередь миграции.

При изучении диэлектрических потерь⁹⁷ и процесса стеклования⁹⁸ в некоторых линейных полимерах было установлено, что молекулы пластификатора ассоциируют с определенным числом активных групп макромолекул, в зависимости от их химической природы.

В работе¹⁰⁰ роль пластификаторов сводится главным образом к снижению стерических препятствий вращению функциональных групп в макромолекулярных цепях; при этом строение пластификаторов в значительной степени определяет их эффективность.

При электрономикроскопическом изучении¹⁰¹ систем: нитроцеллюлоза — дигидрофталат и нитроцеллюлоза — мягчитель найдено, что текстура получающихся пленок существенно различна и зависит от растворяющей способности пластификаторов, т. е. от особенностей их строения.

Отмечено¹⁰², что роль химического строения проявляется как в различной совместимости полимеров с пластификаторами, зависящей от энергетического взаимодействия между молекулами полимера и пластификатора и от энтропии смешения, так и в различном эффекте пластификации, зависящем от формы и величины молекул пластификаторов. Зависимость эффекта пластификации от строения, полярности, размера и формы молекул пластификаторов в работах^{103—104} изучена на примере ПВХ. Для систем: ПВХ — α -нафтоль и ПВХ — β -нафтоль было показано¹⁰⁵, что положение функциональной группы — OH в молекуле нафталина имеет существенное значение, предопределяющее величину пластифицирующего эффекта. Так, α -нафтоль является более эффективным пластификатором и лучше совмещается с ПВХ, чем β -нафтоль, хотя полярность последнего выше (дипольные моменты α - и β -нафтолов равны 1,0 и 1,3D соответственно).

Заметное влияние на эффект пластификации оказывает¹⁰⁶ строение (разветвленность) боковых углеводородных радикалов в молекулах пластификаторов. Так, пластификаторы — окиси тетрагидрофталатов с разветвленными боковыми цепями — менее эффективны по отношению к ПВХ, чем пластификаторы того же типа с линейными цепями. Аналогичный эффект наблюдался на других системах в работе⁹⁹.

Тагер и сотр.^{107, 108} термомеханическим методом исследовали влияние нового типа пластификаторов — диэфиров дифеновой и нафталевых кислот, а также моноэфиров дифеновой кислоты — на температуру стеклования полистирола и полиметилметакрилата при одинаковом содержании пластификаторов в полимерах. Оказалось, что чем ниже критическая температура смешения, тем ниже и T_c пластифицированных полимеров. С увеличением размера алкильного радикала в молекуле пластификатора T_c вначале заметно понижается, а затем растет.

Такое снижение эффективности пластификаторов связано с неблагоприятным геометрическим расположением в фазе полимера молекул пластификатора с длинными алифатическими радикалами.

Среди рассмотренных соединений диэфиры дифеновой кислоты выделяются повышенным пластифицирующим эффектом, что объясняется

меньшей жесткостью и большим конформационным набором их молекул, благодаря чему они могут размещаться, и большим числом способов среди макромолекул полимера. Это создает благоприятные условия для лучшей совместимости компонентов и более сильного пластифицирующего действия. У эфиров нафталевой кислоты, содержащих в молекуле конденсированные жесткие плоские двухъядерные системы, число возможных конформаций значительно меньше, ниже совместимость с полимером и меньше пластифицирующий эффект.

В приведенных выше работах делается вывод об ограниченной применимости «Правила равных мольных долей» и «Правила равных объемов» и необходимости учета особенностей химического строения как при подборе пластификаторов, так и при интерпретации отдельных фактов, относящихся к явлению пластификации.

Значительный интерес представляют работы¹⁰⁹ по антипластификации полимеров, аналогичной процессу межструктурной пластификации². Показано, что некоторые классы органических соединений антипластифицируют поликарбонаты на основе бис-фенолов. Добавленные в количестве до 30%, они увеличивают модуль упругости и прочность и уменьшают относительное удлинение. При этом температура стеклования полимеров понижается заметно меньше, чем при использовании обычных пластификаторов.

Молекулы антипластификаторов, будучи полярными соединениями, обладают относительно высокой жесткостью благодаря наличию циклических структур¹¹⁰. Ароматические соединения обычно оказывают большее антипластифицирующее действие, чем насыщенные алициклические соединения, при этом более эффективны полициклические соединения. Молекулы антипластификаторов должны также иметь определенный минимальный размер (так, толщина или попечник таких молекул должны быть не менее 5—5,5 Å).

В работе¹¹¹ показано, что при введении в поликарбонат некоторых серуазотсодержащих ароматических соединений до 15 вес.% наблюдается эффект антипластификации, а при больших дозах — эффект обычной пластификации. Установлено¹¹², что вещества с высокой T_c оказывают заметное антипластифицирующее действие, а вещества с более низкой T_c способны пластифицировать те же полимеры.

Совместимость полимеров с антипластификаторами, при прочих равных условиях, снижается по мере повышения T_c последних. Антипластификация в общем происходит лишь тогда, когда молекулы полимера и антипластификатора обладают жесткостью и полярностью. Антипластификация обычно повышает устойчивость полимеров к расщеплению под действием напряжений.

Явление антипластификации не может быть объяснено только кристаллизацией полимера. При антипластификации возникают новые связи между полярными группами полимера и пластификатора, обнаруживаемые методом дифференциального-термического анализа и ИК-спектроскопии. В результате антипластификации возрастает плотность (уменьшается свободный объем) полимера.

Орто-толидин как модифицирующая добавка к ПВХ обладает свойствами антипластификатора, поскольку его введение существенно повышает разрушающее напряжение при растяжении и снижает относительное удлинение¹¹³.

Различное влияние пластификаторы оказывают на термостабильность и термоокислительную деструкцию ПВХ¹¹⁴. Окиси гексагидрофталатов, эффективно пластифицируя поливинилхлорид, одновременно являются свето- и термостабилизаторами для этого полимера¹¹⁵.

Малошук и Воюцкий¹¹⁶ на примере пластификации акрилонитрильного сополимера СКН-40 показали, что «Правило равных мольных долей» хорошо соблюдается лишь для совершенно однотипных в химическом отношении пластификаторов. Пластификаторы нормального и изостроения, а также пластификаторы различных классов дают неодинаковые величины аутогезии.

Интересное явление обнаружили Козлов и сотр.¹¹⁷ при изучении особенностей действия на полистирол смесей пластификаторов. Оказалось, что смесь низкомолекулярного пластификатора (фенилтрибутоксисилен) с олигомерным (полидифенилсиликсан) дает существенный синергический эффект пластификации, и наблюдаемое смещение T_c и T_{pl} , значительно больше аддитивного. При пластификации ПВХ смесями ДБФ (внутриструктурный пластификатор) и хлорпарафина (межструктурный пластификатор) наблюдался переход от одного типа пластификации к другому¹¹⁸.

Работы различных авторов, стремящихся с учетом положений теории межструктурной и внутриструктурной пластификации количественно оценить вклад особенностей химического строения пластификаторов и определить их роль на различных этапах структурообразования, открывают новые возможности в познании природы полимеров.

3. О пластификации полимеров высокомолекулярными веществами

В последние годы появились сообщения о возможности получения технически ценных полимерных композиций, получивших названиесовмещенных систем. Так, для модификации термопластичных жесткоцепных полимеров был предложен^{119–121} нелетучий пластификатор — бутадиенитрильный каучук. Несколько ранее в работе¹²² изучались продукты совмещения каучуков СКБ и НК. Слонимский и Комская¹²³ исследовали продукты совмещения друг с другом таких каучуков, как СКБ, СКС-30, СКН-18, НК и др.

В этот же период начинается изучение физико-химической сущности явления, причем совмещение интерпретируется^{124–127} главным образом как процесс пластификации одного полимера другим. Резникова, Зайончковский и Воюцкий¹²⁸ осуществили пластификацию ПВХ бутадиенитрильным каучуком СКН, изучили влияние состава сополимера на совместимость и эффект пластификации и показали, что нитрильные группы обеспечивают совместимость сополимера с ПВХ, бутадиеновая часть оказывает собственно пластифицирующее действие. При исследовании механизма пластификации было установлено, что «Правило мольных долей» не применимо к случаю пластификации ПВХ высокомолекулярными пластификаторами типа каучука СКН. В работе отмечается также ограниченная совместимость полимерных компонентов друг с другом.

Воюцкий¹⁰² показал, что взаимная растворимость полимеров определяется главным образом изменением теплосодержания системы; при этом в большинстве случаев полимеры растворяются друг в друге только в случае положительного теплового эффекта смешения. Совместимость зависит также от формы и строения макромолекул совмещаемых полимеров.

В работе¹²⁹ отмечено, что ПВХ совмещается в любых соотношениях с хлорированным полиэтиленом, при этом получаются композиции с высокой прочностью, морозостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. В качестве высокомолекулярных пластификаторов пред-

ложено использовать также полиэфиры фосфорной и циклоалкилфосфиновой кислот и их производных¹³⁰. Использование полимерных пластификаторов справедливо расценивается¹³¹ как один из важнейших способов модификации полимеров.

Широкие исследования процесса взаимного совмещения полимеров провели Алексеенко, Мишустин и Воюцкий с сотр.¹³²⁻¹³⁵, отмечена решающая роль в процессе совмещения полярности взаимодействующих компонентов: чем выше полярность смешиваемых полимеров, тем выше их совместимость. Алексеенко и Мишустин¹³⁶ при исследовании трехкомпонентных смесей полимеров показали, что и в этом случае пластифицирующее действие на поливинилхлорид и поливинилацетат ряда других полимеров зависит от полярности последних. Для совмещения необходимы наличие близкой величины полярности совмещаемых полимеров и возможно более плотная упаковка макромолекулярных цепей. Однако, как отмечают авторы, полярность отдельных макромолекул при совмещении может полностью взаимно не уравновешиваться, и полученная система может взаимодействовать с другими полярными полимерами, с образованием тройных систем. Отмечается^{132, 137}, что полярные и неполярные каучуки могут совмещаться друг с другом только в случае преобладающего содержания в композициях полярных компонентов, при этом имеет место поляризация молекул неполярного каучука и уравнивание полярностей совмещаемых компонентов. Исследована¹³⁸ также возможность совмещения дивинил-хлорвинилиденового каучука с жесткими полимерами (поливинилхлоридом и поливинилацетатом). О совместимости указанных полимеров с каучуком судили по пределу прочности и разрывному удлинению пленок, полученных путем вальцевания и последующего прессования. Было показано, что дивинил-хлорвинилиденовый каучук оказывает пластифицирующее действие на поливинилхлорид. Причем, как оказалось, характер полярных групп не имеет при этом существенного значения, важна лишь полярность взаимодействующих веществ.

Для облегчения переработки в изделия и модификации свойств полиэтилена в него рекомендовано вводить синтетические каучуки: СКБ, СКС-30, ДВХБ-70, СКС-30-1, СКН-18, СКН-26, СКН-40, а также полизобутилен¹³⁹. Показано, что введение в полиэтилен до 25% полизобутилена, каучуков ДВХБ-70 и СКС-30-1 (тройного сополимера бутадиена, стирола и метакриловой кислоты) приводит к повышению физико-механических показателей образцов, введение же в полиэтилен каучуков СКБ и СКС-30 ухудшает его физико-механические свойства. Полиэтилен совмещается с указанными каучуками в любых соотношениях, но не совмещается с высокополярными каучуками типа СКН.

Алексеенко¹⁴⁰, изучая совместимость нитроцеллюлозы и ПВХ с некоторыми синтетическими каучуками (например ДВХБ-70, СКН-140, СКС-30, СКС-30-1), наблюдал неодинаковое поведение смеси растворов полимеров в общем растворителе. Недостаточная устойчивость некоторых смесей во времени объяснена несовместимостью компонентов. Расслоение смесей растворов полимеров может происходить вследствие того, что энергия взаимодействия между макромолекулами полимеров оказывается больше энергии взаимодействия между молекулами растворителя и полимера. Проведенные опыты позволили установить, что расслоение смесей растворов полимеров может происходить и в результате образования ассоциатов, содержащих исходные компоненты в различных соотношениях.

Полимеры можно совмещать в виде латексов и водных дисперсий; совмещенные системы получены также смешением и последующим прес-

сованием высокодисперсных порошков полимеров; смешением латексов или дисперсий с растворами полимеров, с последующей сушкой и прессованием¹⁴¹. При исследовании системы поливиниловый спирт — карбоксилодержащий каучук показано, что латексная композиция по механическим показателям значительно превосходит совмещенную систему аналогичного состава, полученную методом вальцевания, что объясняется более равномерным распределением цепей поливинилового спирта между глобулами каучука.

Слонимский и Струминский^{142, 143}, изучая возможность совмещения некоторых полимеров между собою, установили, что бинарные смеси равноконцентрированных растворов полибутадиена и бутадиен-стирольного сополимера, НК и полистирола разделяются на две фазы, хотя теплота смешения полимеров положительна. Такая аномалия объяснена изменением плотности упаковки молекул исходных полимеров при смешении.

Лельчук и Седлис¹⁴⁴ изучали совместимость высокомолекулярных веществ с целью определения возможности пластификации ПВХ полимерными пластификаторами. Пластифицирующая способность характеризовалась снижением температуры стеклования композиции по сравнению с непластифицированным полимером. Оказалось, что наилучшей совместимостью и эффективностью обладает бутадиенитрильный каучук, содержащий 35—40% акрилонитрила.

Берлин, Каргин, и сотр.^{145, 146} на примере совмещенных систем: поливинилхлорид — метилвинилпиридиновый каучук (СК МВП) и поливинилхлорид — нитрильный каучук СКН показали, что при обработке смесей по определенному режиму на вальцах образуются привитые сополимеры за счет химического взаимодействия функциональных групп ПВХ с функциональными группами каучуков. При использовании в качестве модификатора ПВХ каучука СК МВП образуются мостичные связи пиридиниевого типа, в случае применения СКН возможно образование N-замещенных нитрилиевых солей. Введение небольших количеств (5—10%) указанных модификаторов резко повышает стойкость поливинилхлорида к ударным нагрузкам.

Слонимский, Мусаелян и Казанцева¹⁴⁷ исследовали механические свойства смесей полимеров и показали, в частности, что рентгенограммы смесей кристаллического и аморфного полипропилена и полизобутилена свидетельствуют о несовместимости компонентов; смеси представляют собой двухфазные коллоидные системы. Добавление аморфного компонента снижает прочность полипропилена и мешает развитию высоких напряжений, необходимых для возникновения вынужденных высокоэластических деформаций, что приводит к снижению относительного удлинения образцов при разрыве. Показано также, что смеси кристаллических полимеров, например, полипропилена с полиэтиленом, обнаруживают микронеоднородность. Аналогичную картину можно наблюдать и для смеси полипропилена с полизобутиленом.

Известно, что политетрафторэтилен обладает высокими физико-механическими и диэлектрическими показателями, высокой химической устойчивостью. Однако политетрафторэтилен не перерабатывается в изделия литьем под давлением, экструзией, горячим прессованием и т. п., а требует особых, трудоемких приемов. Многочисленные попытки улучшить перерабываемость политетрафторэтилена путем введения небольших количеств смазок, наполнителей, полизобутилена и т. п. не дали практических результатов.

В работах^{148, 149} изучали возможность модификации политетрафторэтилена полиэтиленом высокой и низкой плотности. Совмещение поли-

тетрафторэтилена с полиэтиленом после тщательного измельчения и смешения производили в твердой фазе прессованием или на вальцах при 150—155°. Оказалось, что по мере увеличения содержания полиэтилена разрушающее напряжение при растяжении существенно возрастает, причем оптимальный эффект наблюдается при содержании полиэтилена 30—50%. Интересно, что совмещенные системы подобного типа при любом соотношении компонентов дают рентгенограммы, характерные для исходных кристаллических полимеров. При дифференциальном-термическом методе исследования¹⁵⁰ системы политетрафторэтилен—полиэтилен установлено, что в совмещенных системах интервалы плавления совпадают с интервалами плавления чистых полиэтилена и политетрафторэтилена. Это свидетельствует о том, что данная совмещенная система образуется не за счет химических взаимодействий, приводящих к образованию какого-либо нового химического соединения типа блок-сополимера, а за счет вторичных межмолекулярных связей между цепями исходных полимеров, не приводящих к изменению их первоначальной кристаллической структуры. Рассматриваемые композиции являются примером полимерных систем, в которых введение высокомолекулярного модификатора (в данном случае полиэтилена) приводит не к ослаблению, а к усилению межмолекулярного взаимодействия.

Опыты ряда авторов¹⁴⁴ по совмещению поливинилхлорида с различными марками нитрильных каучуков также подтвердили, что последние в композициях при температурах до 150—160° выполняют роль пластифицирующих добавок. Получены совмещенные системы на основе полиэтилена, полистирола, каучука ДВХБ и других полимеров¹⁵¹.

Догадкин, Кулезнев и Тарасова^{152, 153} показали, что смеси полимеров оптимального состава обеспечивают повышенное сопротивление вулканизатов утомлению при многократных деформациях по сравнению с вулканизатами на основе индивидуальных каучуков. В случае смесевых систем, разрушение образцов при многократных деформациях также начинается с роста микротрецчин, возникающих на месте того или иного дефекта структуры. Однако микротрецина, возникнув в среде с меньшим модулем упругости, встречаясь с частицей каучука, имеющего более высокий модуль, замедляет или прекращает свой дальнейший рост вследствие возможности релаксации напряжений в вершине трещины. Если, наоборот, микротрецина возникает в среде с более высоким модулем упругости, то перенапряжения в вершине растущей трещины легко релаксируют, встретившись с частицами дисперсной фазы, имеющей большую податливость.

Совмещенные системы в большинстве случаев не образуют истинных растворов¹⁵⁴, т. е. не являются термодинамически совместными; следовательно, они микронеоднородны (гетерофазны).

Возможность рассмотрения большинства совмещенных систем как варианта пластифицированных систем¹⁵⁵ обусловлена прежде всего тем, что, как и при обычной пластификации, здесь наблюдается некоторое понижение T_c более жесткоцепного полимерного компонента смеси, увеличение деформируемости и уменьшение прочности материала, хотя все перечисленные эффекты проявляются слабее, чем в случае низкомолекулярных желатинизирующих пластификаторов.

Зеленев и Бартенев¹⁵⁶ изучили релаксационные свойства смесей полярных и неполярных каучукоподобных полимеров в широком интервале температур. Они показали, что при температурах ниже T_c для несовместимых каучуков (СКС-30 и СКН-26) существенных изменений свойств по сравнению с чистыми не наблюдается, тогда как в случае

смеси совместимых каучуков (СКС-30 и НК) низкотемпературный максимум механических потерь уменьшается и сдвигается в сторону высоких температур. В работе¹⁵⁷ методом механических потерь и методом дифракции рентгеновских лучей исследованы релаксационные свойства некоторых гетерогенных композиций полимеров на основе кристаллизующегося изопренового каучука СКИ-3, совмещенного с частично кристаллическим полимером (изотактическим полипропиленом) и установлено, что полипропилен обусловливает образование упорядоченных структур, т. е. является структурообразователем.

В работе¹⁵⁸ показано, что эффект пластификации ацетобутиратом целлюлозы бутадиенитрильным каучуком (СКН-40) значителен, подчиняется «Правилу равных объемов» и имеет молекулярный характер.

В процессе пластификации полимеров высокомолекулярными веществами значительная роль, очевидно, принадлежит химической структуре пластифицирующих компонентов. Кроме того, процесс переформирования вторичных надмолекулярных структур при контакте полимера с другим, пластифицирующим полимером, происходит, вероятно, иначе, чем в присутствии низкомолекулярного пластификатора.

Необходимо отметить, что совмещенные системы в целом изучены еще крайне недостаточно, и можно ожидать, что в ближайшее время в этой области появится немало интересных в теоретическом и практическом отношении работ. Так, большой интерес могут представить тройные системы, состоящие из двух полимеров и антипластификатора, существенно повышающего прочность совмещенных систем при сохранении всех других показателей¹⁵¹.

4. Современные методы исследования пластифицированных систем

Большое значение при изучении механизма пластификации полимеров на всех этапах работы имел термомеханический метод, предложенный Каргиным и Соловьевой¹⁵⁹, а затем модернизированный Тейтельбаумом¹⁶⁰. Термомеханические кривые в принципе можно снимать не только используя усилия на сжатие¹⁶¹, но и на растяжение¹⁶², изгиб, кручение и т. п. Термомеханический метод интерпретируется¹⁶³ как метод снятия кривых ползучести (постепенного накопления деформации) в условиях поддержания постоянной нагрузки и постепенного повышения температуры с фиксируемой скоростью. Такие закономерности процесса пластификации как правила «Равных мольных долей», «Равных объемов» и, в значительной мере, закономерности межструктурной и внутриструктурной пластификации были открыты благодаря успешному применению принципов термомеханического метода исследования¹⁶⁴.

В работе¹⁶⁵ термомеханический метод применен для изучения пластификации кристаллизующихся полимеров (триацетатцеллюлозы). Показано, что пластификаторы (бутилстеарат и ТКФ) смещают T_c в сторону низких температур, но площадка высокоэластичности на термомеханических кривых, ввиду кристаллизации полимера, располагается ниже площадки чистого полимера, т. е. деформируемость не повышается, а понижается.

Широкое распространение при исследовании структуры и свойств индивидуальных высокомолекулярных соединений получил метод ИК-спектроскопии^{166, 167}. При помощи этого метода представляется возможным судить о характере сил межмолекулярного взаимодействия между определенными группами цепей полимера и пластификатора, что впервые продемонстрировали Журков и Левин¹⁶⁸.

В работе¹⁶⁹ проведено ИК-спектроскопическое исследование взаимо-

действия поливинилхлорида с антипластифицирующей добавкой — *o*-толидином. Появление в спектре композиции полосы поглощения при 3200 cm^{-1} свидетельствует об образовании водородной связи между аминогруппой и полярной группой CHCl поливинилхлорида. Образованием водородных связей в данном случае можно объяснить и существенный эффект упрочнения полимера при его совмещении с *o*-толидином. Однако число работ по применению метода ИК-спектроскопии для исследования процесса пластификации полимеров крайне незначительно.

Большое значение для исследования пластифицированных систем имеет термографический метод, который достаточно широко используется в настоящее время для изучения¹⁷⁰ индивидуальных высокомолекулярных соединений.

Михайлов, Файнберг, Горбачева и Чен-Цин-Хай¹²⁷ термографическим методом изучали совмещенную систему полиэтилен — полипропилен и показали, что совмещение наблюдается при строго определенных соотношениях компонентов, один из которых (в данном случае полиэтилен) является пластификатором другого.

В работе¹⁷¹ проведено термографическое исследование системы ПВХ — полярный пластификатор. Показано, что под действием полярных желатинизирующих пластификаторов положения эффектов стеклования и разрушения кристаллической фазы в процессе внутриструктурной пластификации поливинилхлорида на кривых ДТА смешаются в сторону низких температур. Как оказалось, модифицирующие добавки (*o*-толидин, 4,4'-динитрофенил и др.), содержащие активные функциональные группы NH_2 и NO_2 , при определенных температурах химически взаимодействуют с группами CHCl поливинилхлорида. Термография позволяет также наблюдать сдвиг под действием пластификаторов эндотермического эффекта пиролиза полимера и проследить влияние кристаллизационной и других форм влаги на процесс пластификации¹⁷².

Исследование^{173, 174} процесса пластификации ПВХ антраценом, антрахиноном и *p*-терфенилом термографическим методом показало, что эндотермические эффекты под влиянием указанных выше веществ смешаются не одинаково. В случае антрацена, *p*-терфенила положение эффектов на кривых ДТА смешается в сторону низких, а в случае антрахиона — в сторону более высоких температур. Таким образом, термография позволяет оценивать эффективность пластификаторов по отношению к данному полимеру. Одновременно с этим можно наблюдать случаи понижения температуры кристаллизации пластификаторов под действием полярного полимера и зафиксировать наличие небольшого количества кристаллической фазы в таком полимере, как супензионный ПВХ.

В работе¹⁷⁵ термографическое исследование применено для изучения влияния пластификаторов на температуры переходов в ПВХ. Этим методом можно также успешно изучать¹⁷⁶ превращения в совмещенных системах, например, состава: ПВХ — бутадиен — акрилонитрильный эластомер.

Большое значение для исследования индивидуальных полимеров¹⁷⁷ и пластифицированных систем¹⁷⁸ приобретает также метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволяющий непосредственно изучать подвижность как молекул в целом, так и отдельных ее частей, групп и атомов. Применительно к пластифицированным полимерам этот метод дает возможность получить информацию о характере молекулярного движения пластификатора в фазе полимера, что в работе¹⁷⁹ изучалось на примере пластифицированного полистирола.

Методом ЯМР можно определять эффективность пластификаторов путем измерения времен спин-спиновой (T_2) и спинрешеточной (T_1) релаксации¹⁸⁰. В этих опытах можно также проследить влияние химического строения пластификаторов на их эффективность. Метод ЯМР позволяет¹⁸¹ установить типы пластификации (внутриструктурная, межструктурная и смешанный тип) данного полимера, например ПВХ, по определению концентрационной зависимости безразмерной величины T_2/T_1^0 , которая может служить характеристикой взаимодействия макромолекул полимера и пластификатора.

Метод диэлектрических потерь^{182, 183} является эффективным средством раскрытия связи свойств полимерных систем с их молекулярным строением. С помощью этого метода были изучены молекулярные релаксации в широком интервале температур и частот для высокоэластичного состояния чистых и пластифицированных полимеров^{184, 185}, рассчитаны времена релаксации, параметры распределения времен релаксации и факторы корреляций, входящие в выражение эффективного дипольного момента^{186, 187}.

Эти параметры являются чувствительными характеристиками молекулярного строения как самих полимеров, так и входящих в них пластифицирующих добавок. Метод диэлектрических потерь может быть также успешно применен для изучения^{188–191} влияния химической природы и строения пластификаторов на эффект пластификации, оцениваемый по изменению диэлектрических характеристик полимеров.

Методом диэлектрических потерь была установлена^{192, 193} зависимость эффекта пластификации ПВХ от размера и формы молекул пластификаторов, типа, количества и положения функциональных групп и бензольных ядер в их составе, а также величина сдвига температуры максимума $\dot{\gamma}_{\text{гд}}$ по отношению к чистому полимеру.

Большое значение приобретают реологические исследования систем полимер — пластификатор, позволяющие обосновать режимы переработки, установить структуру расплава и некоторые физические свойства пластифицированных систем^{194–200}.

В работе²⁰¹ вискозиметрически исследовано взаимодействие ПВХ с пластификаторами в зависимости от природы последних. Обнаружена экстремальная зависимость вязкости и точек начала набухания, гелеобразования и растворения полимера от типа пластификатора.

Большой интерес для исследования пластифицированных систем представляет резонансный метод²⁰² (определение динамических механических характеристик). Зеленев и Бартенев²⁰³ изучили влияние пластификации (пластификаторы — ДБФ, ДОС и ДБС) на релаксационные свойства (механические потери) каучукоподобных полярных и неполярных полимеров в широком интервале температур. Оказалось, что при повышенных температурах действие пластификаторов более эффективно для неполярных каучуков, а при низких температурах — для полярных каучуков. Механизм действия пластификаторов в областях основного, низко- и высокотемпературного максимумов механических потерь различен. В каждом случае имеются отличия для полярных и неполярных каучуков. В работе²⁰⁴ изучались наполненные вулканизаты на основе смесей полярных и неполярных каучуков. Было показано, что сочетание динамических механических измерений с физико-механическими дает достаточно полное представление о характере и свойствах композиций на основе смесей каучуков, в частности о степени их микрогетерогенности.

Резонансный метод позволяет проследить²⁰⁵ зависимость скорости звука от состава смеси и величины T_c и $T_{\text{тек}}$. Пользуясь этим методом,

можно наблюдать эффект упорядочения и более плотной упаковки макромолекул ПВХ при малых концентрациях высокомолекулярного пластификатора, а также возрастание скорости звука и прочности ПВХ при увеличении содержания СКН-40²⁰⁶.

Необходимо отметить, что в ряде случаев сам процесс пластификации может быть использован как метод изучения структуры и других свойств полимеров²⁰⁷. Так, например, меняя содержание пластификатора в суспензионном и латексном ПВХ удается наблюдать переход структур. При концентрации пластификатора менее 50% вторичные надмолекулярные структуры полимера представляют собой фибрillлярную сетку, погруженную в сплошную жидкую fazу. При более высоких концентрациях структура состоит из слившихся фибрилл с каплеобразными замкнутыми включениями. Это приводит к аномальному изменению не только прочности, но и электропроводности, газопроницаемости и ряда других свойств.

Методом пластификации в работе²⁰⁸ была изучена временная зависимость прочности ПВХ. Установлено, что межструктурная (межпачечная) пластификация при малых дозах пластификаторов увеличивает долговечность систем: ПВХ — пластификатор.

* * *

Несмотря на определенные успехи в области пластификации полимеров и методов исследования, перед этой областью науки и техники, на наш взгляд, стоит ряд важных и сложных задач, в том числе:

а. Разработка единой теории пластификации, позволяющей для каждого типа полимеров по характеру химического строения взаимодействующих компонентов подбирать тип пластификаторов с определенным пластифицирующим эффектом.

б. Изучение роли различных типов пластификаторов на отдельных стадиях процесса формирования вторичных надмолекулярных структур при полимеризации и переработке, предопределяющих комплекс физических свойств полимеров²⁰⁹.

в. Изыскание возможности получения синергических эффектов действия смесей пластификаторов для широкого круга полимеров.

г. Синтез и применение универсальных пластификаторов, совмещающих в себе ряд функций (подобно, например, окисям тетрагидрофталатов¹⁰⁶, являющихся не только эффективными пластификаторами, но и хорошими стабилизаторами ПВХ).

г. Дальнейшее изучение закономерностей пластификации сетчатых полимеров, пластификации полимеров высокомолекулярными соединениями^{210, 211}, образования совмещенных систем смешением латексов и водных дисперсий полимеров^{212, 213}.

Успешное решение этого далеко неполного перечня проблем позволит существенно расширить наши представления о явлении пластификации и повысить технический уровень производства и применения пластифицированных полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Основные проблемы науки о полимерах, доклад на XVII конфер. по высокомол. соед., «Наука», М., 1969.
2. А. А. Тагер, Основные проблемы многокомпонентных систем, Там же.
3. А. А. Тагер, Усп. химии, **18**, 557 (1949).
4. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Там же, **33**, 320 (1964).
5. П. В. Козлов, ЖВХО им. Менделеева, **9**, 660 (1964).

6. С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, сб. Исследование в области высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
7. Н. К. Мошинская, Н. Н. Васильев, Н. Н. Будинская, Изв. вузов, химия и хим. техн., 7, 127 (1964); 7, 1963 (1964); 8, 840 (1965).
8. Е. Г. Федосеева, Р. И. Фельдман, С. И. Соколов, Коллоидн. ж., 24, 230 (1962).
9. Р. С. Барштейн, Пласт. массы, 1968, № 12, 13.
10. А. В. Розенталь, Е. Т. Белянина, Там же, 1961, № 11, 6.
11. Т. Алфрей, Механические свойства полимеров, ИЛ, М., 1952.
12. К. Тиниус, Пластификаторы, «Химия», М.—Л., 1964.
13. I. M. Deveill, Mod. Plast., 20, 89 (1942).
14. M. Obrist, Koll. Ztschr., 42, 174 (1927).
15. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, ЖОХ, 10, 156, 607, 793 (1937); 13, 206 (1939).
16. А. А. Тагер, В. А. Каргин, ЖФХ, 15, 1036, 1029 (1941).
17. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1249 (1939).
18. А. П. Александров, Вестник АН СССР, 1944, № 7—8, 51.
19. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН, 62, 1239 (1948).
20. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1937, № 11, 78.
21. С. Н. Журков, В. Н. Нурузулев, ЖТФ, 23, 1677 (1953).
22. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Там же, 25, 66 (1955).
23. В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, Там же, 14, 312 (1940); 15, 1011 (1941).
24. В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, ЖФХ, 14, 195 (1940).
25. K. Uebergreiter, Ztschr. Phys. Chem., 48, 197 (1941); 45, 361 (1940).
26. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ЖТФ, 11, 341 (1941); 15, 1022 (1941).
27. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, О характере теплового движения длинных органических цепей и о причинах эластических свойств каучука, ЖЭТФ, 9, 1094 (1939).
28. П. П. Кобеко, Аморфное состояние, Гостехиздат, М.—Л., 1940.
29. П. П. Кобеко, Г. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., 2, 329 (1937).
30. Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1261 (1939).
31. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, М., 1961.
32. R. F. Voegel, Rubber Chemistry and Technology, 36, 1303 (1963).
33. С. Н. Журков, ДАН, 97, 493 (1945).
34. С. Н. Журков, Тр. 2-й конф. по высокомол. соед., Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
35. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, ДАН, 47, 109 (1945).
36. D. J. Mead, R. I. Tichenaga, A. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 64, 283 (1942).
37. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН, 73, 967 (1950).
38. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Химия и физико-химия высокомолек. соед., Изд. АН СССР, М.-Л., 1952.
39. Г. Л. Слонимский, Теория деформации линейных полимеров, Докт. диссерт., М., Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1947.
40. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, М., 1960.
41. R. Pimtengger, G. Susich, Kunststoffe, 7, 117 (1931).
42. C. Trogus, H. Tomalagie, K. Hess, Ztschr. Phys. Chem., 16, 35 (1932).
43. W. Raker, C. Fuller, N. Pare, J. Am. Chem. Soc., 64, 776 (1932).
44. A. Kirkpatrick, J. Appl. Phys., 11, 255 (1940).
45. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомол. соед., 1, 1670 (1959).
46. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Там же, 2, 166 (1960).
47. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. П. Павличенко, Там же, 2, 433 (1960).
48. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 132 (1957).
49. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Менделеева, 9, 630 (1964).
50. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», М., 1967.
51. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, ДАН, 135, № 2, 357 (1960).
52. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Нан-чан, Там же, 130, 356 (1960).
53. П. В. Козлов, Пласт. массы, 1961, № 10, 4.
54. П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомол. соед., 4, 124 (1962).
55. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, ДАН, 142, 844 (1962).
56. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, ЖПХ, 35, 1145 (1962).
57. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Изв. вузов, сер. хим., 6, 643 (1963).

58. R. A. Horsley, *Plastics Progress*, **1957**, 2, 177.
59. O. Fuchs, P. P. Frey, *Kunststoffe*, **49**, 213 (1959).
60. И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, П. В. Козлов, Высокомол. соед., **6**, 427 (1964).
61. F. P. Reding, E. R. Walter, F. I. Welch, *J. Polymer Sci.*, **56**, 225 (1962).
62. P. Cheresa, *Mod. Plast.*, **36**, 135 (1958).
63. Б. А. Догадкин, Д. Л. Федюкин, В. Е. Гуль, Коллоидн. ж., **19**, 287 (1957).
64. Е. И. Абрамова, В. И. Андреев, В. А. Воскресенский, Изв. вузов, сер. хим., **8**, 655 (1965).
65. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомол. соед., **5**, 1850 (1963).
66. Сб. Получение и свойства ПВХ, «Химия», М., 1968.
67. И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомол. соед., **10**, 636 (1968).
68. А. И. Кислов, С. В. Якубович, Там же, **XIB**, 296 (1969).
69. Ю. С. Лицатов, ДАН, **143**, 1142 (1962).
70. Ю. С. Лицатов, Л. М. Сергеева, В. П. Максимова, Высокомол. соед., **2**, 1569 (1960).
71. Ю. С. Лицатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Укр. Думка», Киев, 1967.
72. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Усп. химии, **24**, 785 (1955).
73. А. А. Тагер, Растворы высокомол. соед., Госхимиздат, М., 1951.
74. A. M. Fuoss, D. I. Mead, *J. Phys. Chem.*, **47**, 59 (1943).
75. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер, Химия больших молекул, сб. 2, ИЛ, М., 1968.
76. Р. И. Фельдман, А. К. Миронова, Коллоидн. ж., **71**, 465 (1955).
77. W. Baker, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 246 (1945).
78. J. Alfrey, Там же, **41**, 701 (1949).
79. Б. А. Арбузов, см.³⁴ (дискуссия).
80. P. B. Stickney, La Verne E. Cheyney, *J. Polymer Soc.*, **3**, 237 (1948).
81. A. K. Dollittle, Там же, **2**, 124 (1947).
82. M. Cash, *Mod. Plastics*, **21**, 119 (1944).
83. M. Mead, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 283 (1942).
84. Э. И. Барг, Д. М. Спитковский, Н. Н. Мельтева, ДАН, **84**, 2 (1952).
85. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Хим. пром., **1951**, № 10, 295.
86. П. И. Зубов, М. П. Зверев, Коллоидн. ж., **18**, 679 (1956).
87. М. П. Зверев, П. И. Зубов, Там же, **19**, 201 (1957).
88. P. R. Langence, E. B. Intyge, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 689 (1949).
89. H. Passedouet, *Ind. Plast. Mod.*, **10**, 3 (1958).
90. R. E. Burk, O. Grummit, *Interscience Publishers*, **9**, 300 (1943).
91. G. Lutz. *Chemische Zentralblat*, **22**, 80 (1960).
92. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», М.—Л., 1965.
93. G. J. Veerse, A. I. Meulenberg, *Kunststoffe*, **57**, 561 (1967).
94. W. I. Frissell, *Mod. Plastics*, **5**, 232 (1961).
95. M. S. Welling, *Rubber Plastics Age*, **38**, 610 (1957).
96. R. Kadesch, *Mod. Plastics*, **5**, 69 (1959).
97. A. Hartman, *Kolloid Ztschr.*, **142**, 123 (1955); **148**, 30 (1956).
98. F. Würstlin, H. Klein, *Makromol. Chem.*, **16**, 1 (1955).
99. F. Würstlin, H. Klein, *Kunststoffe*, **46**, 1 (1956).
100. K. Thinius, *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher*, Leipzig, 1963.
101. J. Ames, R. Sampson, *J. Appl. Chem.*, **1**, 337 (1951).
102. С. С. Воюцкий, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1960.
103. III. Л. Лельчук, В. И. Седлис, *ЖТХ*, **30**, 412 (1957); **31**, 687 (1958).
104. В. А. Воскресенский, В. А. Быльев, Изв. вузов, сер. хим., **4**, 1016 (1961).
105. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, *ЖПХ*, **35**, 217 (1962).
106. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, В. А. Быльев, Изв. вузов, сер. хим., **5**, 322 (1962).
107. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, В. Л. Берестова, Высокомол. соед., **4**, 803 (1962).
108. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Л. П. Топина, Высокомол. соед., **4**, 807 (1962).
109. W. Jackson, I. Caldwell, *Advan. Chem. Ser.*, **48**, 185 (1965).
110. W. Jackson, I. Caldwell, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 211, 227 (1967).
111. L. Garfield, R. Petries, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1750 (1964).
112. E. Elam, I. Martin, R. Gilkey, Англ. пат. 962913 (1964); РЖХим. 17Н118П (1965).
113. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Коллоидн. ж., **27**, 19 (1965).
114. Н. Н. Васильев, Н. К. Мошинская, Изв. вузов, химия и хим. технол., **9**, 121 (1966).

115. Т. Б. Заварова, К. С. Минскер, Г. Т. Федосева, Б. Ф. Теплов, Высокомол. соед., 8, 519 (1966).
116. Ю. С. Малошук, С. С. Воюцкий, Там же, 10Б, 197 (1968).
117. П. В. Козлов, М. С. Бородкина, Ф. З. Джабаров, И. Д. Сизова Там же, 9Б, 800 (1967).
118. Д. О. Зисман, Д. Н. Васкевич, Л. М. Чекина, А. Н. Галюк, Пласт. массы, 1969, № 11, 45.
119. R. A. Emmet, Ind. Eng. Chem., 36, 130 (1944).
120. J. E. Pettenger, G. F. Gomm, Mod. Plastics, 25, 80 (1947).
121. M. C. Read, Там же, 27, 117 (1947).
122. П. И. Каплин, Н. И. Шамкин, Журн. резин. пром., 1935, № 12, 1, 16.
123. Г. Л. Слонимский, Н. Ф. Комская, ЖФХ, 30, 1529, 1746 (1956).
124. S. E. Bolam, Rubber Plastics Age, 34, 392 (1953).
125. S. E. Bolam, Austral. Plastics, 10, 107 (1954).
126. L. Lasetta, Materie Plast., 22, 203 (1950).
127. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Чен Цин-хай, Высокомол. соед., 4, 237 (1962).
128. Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 15, 108 (1953).
129. H. H. Frey, Chem. Ztg., 83, 646 (1959).
130. B. Helferich, K. G. Schmidt, Chem. Ber., 92, 2051 (1959).
131. Davenport N. E., Hubbard L. W., Pettit M. R., Brit. Plast., 82, 549 (1959).
132. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, ДАН, 95, 93 (1954).
133. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 17, 13 (1955).
134. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Хим. пром., 1957, № 3, 153.
135. В. И. Алексеенко, А. Е. Калинина, Ж. кожев. пром., 1959, № 11, 29.
136. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, ЖФХ, 33, 757 (1959).
137. Л. Е. Калинина, В. И. Алексеенко, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 18, 691 (1956).
138. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Там же, 18, 3, 257 (1957).
139. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Пласт. массы, 1960, № 2, 8.
140. В. И. Алексеенко, Высокомол. соед., 2, 1449 (1960).
141. В. И. Алексеенко, Пласт. массы, 1961, № 4, 3.
142. Г. В. Струминский, Г. Л. Слонимский, ЖФХ, 30, 1941 (1956).
143. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Там же, 30, 2144 (1956).
144. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, 31, 790 (1958).
145. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Пласт. массы, 1960, № 12, 2.
146. В. А. Каргин, А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, Авт. свид. СССР, 134017 (1960).
147. Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., 6, 219, 818, 823 (1964).
148. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, С. Х. Бикчентаева, А. Б. Комиссаренко, ЖПХ, 35, 1862 (1962).
149. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, С. Х. Бикчентаева, Авт. свид. СССР, 146488 (1962).
150. В. А. Воскресенский, А. И. Маклаков и др., Изв. вузов, сер. хим., 7, 49 (1964).
151. В. А. Воскресенский, ЖПХ, 38, № 163 (1965).
152. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., 20, 43 (1958).
153. В. Н. Кулезнев, А. Г. Шварц, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин, Там же, 27, 211 (1965).
154. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин, Там же, 30, 707 (1968).
155. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», М., 1968.
156. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Высокомол. соед., 6, 1047 (1964).
157. А. Б. Аязов, Д. И. Димитрова, Ю. В. Зеленев, Докл. Болгарской АН, 22, 11 (1969).
158. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин, Высокомол. соед., 4, 554 (1962).
159. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, 530 (1949).
160. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомол. соед., 5, 655 (1962).
161. Е. И. Регирер, М. С. Калонтарова, Коллоидн. ж., 17, 439 (1955).
162. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, ЖТФ, 29, 514 (1959).
163. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед., 2, 778, (1960).
164. П. В. Козлов, Пласт. массы, 1961, № 10, 4.

165. Б. Я. Тейтельбаум, Л. А. Семенов, Н. А. Палихов, Э. Ф. Губанов, Высокомол. соед., **10**, 183 (1968).
166. Р. Зинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», М., 1966.
167. Спектроскопия полимеров (Сб. докладов симпозиума), «Наукова думка», Киев, 1968.
168. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Сб. Строение вещества и спектроскопия, Изд. АН СССР, М., 1960.
169. Н. С. Прохорова, В. А. Воскресенский, Высокомол. соед., **10Б**, 643 (1968).
170. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Усп. химии, **36**, 142 (1967).
171. Я. М. Лопаткин, В. А. Воскресенский, Изв. вузов, сер. хим., **9**, 310 (1966).
172. Я. М. Лопаткин, В. А. Воскресенский, Там же, **11**, 814 (1968).
173. Я. М. Лопаткин, В. А. Воскресенский, Там же, **11**, 508 (1968).
174. Я. М. Лопаткин, В. А. Воскресенский, Там же, **12**, 641 (1969).
175. Ватанабэ Йосифуми, Кондо Йосио, Ида Эйти, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., **69**, 1781 (1966), РЖХим., 1967, 7C46.
176. Ю. Г. Оганесов, В. С. Осицкий, Х. Г. Миндияров, В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, Высокомол. соед., **11А**, 896 (1969).
177. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», М., 1966.
178. Э. Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ., М., 1957.
179. R. Kosfeld, E. Gelske, Kolloid Ztschr., **165**, 136 (1959).
180. А. И. Черницын, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Высокомол. соед., **6**, 2185 (1964).
181. Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Там же, **8**, 11810 (1966).
182. Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Менделеева, **6**, 4 (1961).
183. K. Arisawa, K. Tsuru, V. Wada, Japanese J. Applied Physics, **4**, 2 (1965).
184. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Мирхамилов, Высокомол. соед., **8**, 135 (1966).
185. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев, Там же, **3**, 794 (1961).
186. R. Fuoss, G. Kickwood, J. Am. Chem. Soc., **63**, 385 (1941).
187. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Усп. химии, **29**, 864 (1960).
188. F. Würtzlin, H. Klein, Koll. Ztschr., **128**, 3 (1952).
189. F. Würtzlin, H. Klein, Kunststoffe, **46**, 53 (1956).
190. H. Luther, C. Weisel, Koll. Ztschr., **154**, 15 (1957).
191. Е. И. Абрамова, В. И. Андреев, В. А. Воскресенский, Изв. вузов, сер. хим., **10**, 245 (1967).
192. Е. И. Абрамова, В. И. Андреев, В. А. Воскресенский, Там же, **10**, 2370 (1967).
193. Е. И. Абрамова, В. И. Андреев, Р. И. Крикуненко, А. П. Богданов, В. А. Воскресенский, Высокомол. соед., **10А**, 1414 (1968).
194. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Карагин, ДАН, **154**, 890 (1964).
195. А. И. Леонов, Г. В. Виноградов, Там же, **155**, 406 (1964).
196. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, **1964**, № 1, 55.
197. А. А. Тагер, Сб. Переработка пластич. масс, «Химия», М., 1966.
198. М. С. Акутина, Г. А. Озеров, Сб. Новое в переработке полимеров, «Мир», М., 1969.
199. S. Tosio, S. Rickaga, G. Dzusy, Plastics, № 6, 357 (1967).
200. Г. П. Андрианова, В. А. Карагин, ДАН, **183**, 587 (1968).
201. J. Vglo, Ed. Plast., 5, 393 (1968).
202. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Деминев, Зав. лаб., **1963**, № 7, 868.
203. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Высокомол. соед., **6**, 915 (1964).
204. Ю. В. Зеленев, А. В. Никифорова, Там же, **11Б**, 138 (1969).
205. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина, Там же, **10Б**, 507 (1968).
206. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Пласт. массы, **1970**, № 2, 40.
207. Б. П. Штаркман, Т. Л. Яцинина, В. Л. Балакирская, Высокомол. соед., **12(А)**, 149 (1970).
208. М. А. Натов, Р. С. Ганчева, Там же, **12А**, 173 (1970).
209. В. А. Карагин, Сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1969.
210. Е. И. Абрамова, В. И. Андреев, В. А. Воскресенский, ЖПХ, **52**, 1614 (1969).
211. А. В. Айзазов, Х. Г. Миндияров, Ю. В. Зеленев, Ю. Г. Оганесов, В. Г. Раевский, Высокомол. соед., **12Б**, 10 (1970).
212. Б. Е. Гуль, А. Г. Снежко, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **27**, 627 (1965).
213. В. В. Верхолонцев, И. С. Охрименко, Там же, **32**, 24 (1970).