

УДК 66.063.72 : 541.64

СТРУКТУРНАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов

Механические свойства реальных материалов определяются не только строением простейших элементов их структуры — молекул, но и характером взаимного расположения молекул, т. е. тем, что в обобщенном смысле часто называют надмолекулярным строением вещества. Этот факт давно и хорошо известен для низкомолекулярных кристаллических веществ (классическим проявлением этого является, например, резкое различие теоретической и реальной прочности кристаллов) и широко используется в практике применения металлических сплавов. Неудивительным является существование аналогичных эффектов и в полимерных соединениях. Действительно, хорошо понятен обнаруженный и исследованный в работах [1—4] эффект влияния надмолекулярной структуры кристаллизующихся полимеров на их деформационные и прочностные свойства. Практически вопрос здесь сводится лишь к осуществлению методов регулирования этих структур с помощью термического или механического воздействия, введения искусственных зародышей кристаллизации и т. д.

Значительно более интересны и своеобразны эффекты структурообразования в полимерах в аморфном состоянии, в которых отсутствует рентгеновский дальний порядок. Здесь заметим, что к полимерам в аморфном состоянии следует относить как некристаллизующиеся полимеры, так и аморфизованные кристаллизующиеся полимеры, а также их расплавы. Длинноцепочечная природа макромолекул даже при отсутствии внутри- или межмолекулярных специфических взаимодействий приводит к тому, что в аморфном состоянии в полимерах в той или иной степени может сохраняться структурная упорядоченность, что подтверждается как некоторыми теоретическими расчетами [5], так и прямыми электронно-микроскопическими [6] и электронографическими [7] исследованиями аморфных полимеров. Однако менее определен ответ на вопрос о том, достаточно ли глубокое структурообразование в аморфных полимерах, чтобы существенно повлиять на их микроскопические свойства, и можно ли реально влиять на этот фактор.

Многие экспериментальные данные позволяют, казалось бы, дать отрицательный ответ на этот вопрос. Действительно, статистическая теория высокомеханической эластичности, основанная на модели свободно-перепутанных цепей, позволяет в целом удовлетворительно описать механические свойства некристаллизующихся резин в области небольших деформаций. Хорошо известна прямая и однозначная связь между особенностями строения индивидуальной макромолекулярной цепи и вязкостными свойствами концентрированных растворов и расплавов (см., например, [8]), не оставляющая места влиянию промежуточного (надмолекулярного) структурообразования на свойства этих систем. Поэтому во многих случаях анализ поведения аморфных полимеров действительно может основываться на их рассмотрении как бесструктурных образований. Однако это не всегда обосновано. Поэтому цель настоящей работы — рассмотрение таких экспериментальных

фактов, которые не укладываются в указанную модель и требуют для своего объяснения привлечения представлений о возникновении в аморфных полимерах структурных образований.

Существование устойчивых структурных форм в пределах аморфного состояния можно в самом общем смысле представить как микромозаичность материала, в котором отдельные составляющие «мозаики» сохраняют свою целостность и при механическом воздействии на материал перемещаются по границам раздела. В этом случае очевидна специфическая роль этих границ раздела, существование которых должно являться основным следствием микромозаичности структуры аморфных полимеров. Отсюда вытекает экспериментальная задача обнаружения факта существования этих границ раздела структурных элементов и применение таких способов воздействия на материал, которые бы воздействовали только на межструктурные области и тем самым позволили бы регулировать макроскопические свойства материала. В соответствии с такой постановкой общей задачи можно предложить и общий подход к ее решению. Он состоит во введении в полимер веществ, которые бы избирательно концентрировались на структурных границах, выступая в роли «структурных пластификаторов». Очевидно, что из-за относительной малости поверхностей раздела по сравнению с молекулярными поверхностями, концентрация таких веществ должна быть невелика. Изложенный выше общий теоретический подход, основанный на предположении о сохранении в аморфном состоянии полимеров структурных образований, повлек постановку ряда экспериментальных исследований, результаты которых подтвердили плодотворность этого подхода и позволили обнаружить макроскопические эффекты, существенные для физики полимеров в целом. Ниже будут изложены основные результаты экспериментальных исследований, посвященных эффекту аномального влияния микродобавок некоторых соединений на свойства полимеров в аморфном состоянии.

Стеклование в полимерах, содержащих структурные пластификаторы

Стеклование в полимерных материалах является релаксационным переходом, температура которого зависит от скорости воздействия силового поля на вещество. Однако при нормированных условиях измерений величина температуры стеклования (T_c) является константой полимерного материала, связанной с особенностями его внутреннего строения и межмолекулярного взаимодействия. Хорошо известным способом воздействия на изменение T_c полимеров является его пластификация низкомолекулярными соединениями. При этом получается гомогенный раствор, для которого T_c зависит от концентрации растворителя (пластификатора). Развитая в работах [9, 10] теория этого эффекта, основанная на представлениях о «свободном объеме» в материале и об аддитивности свободных объемов полимера и пластификатора, трактует этот эффект как следствие совместимости полимера и низкомолекулярного вещества на молекулярном уровне. Теория приводит к линейной зависимости T_c пластифицированного полимера от концентрации, что ранее было сформулировано в виде эмпирического правила Каргина — Малинского [11].

Согласно теории и многим экспериментальным результатам, введение пластификатора в количестве до 1% практически не влияет на T_c полимера, что подтверждает гомогенный характер пластификации. Однако оказалось, что это лишь один из возможных случаев и что для ряда систем наблюдается аномальный ход концентрационной зависимости температуры стеклования, определенной термомеханическим методом, с очень резким падением ее при введении в полимер минимальных количеств пластификатора [12, 13]. Типичный пример этого эффекта показан на рис. 1, где сопоставлены концентрационные зависимости T_c пластифицированного полимера при использовании пластификаторов двух типов.

Один из примененных пластификаторов — 1-нитро-2-метил-2-пропанол — хорошо совмещается с полимером, образуя с ним гомогенный раствор. Следствием этого является линейная зависимость снижения T_c от концентрации пластификатора, предсказываемая теорией свободного объема или правилом Каргина — Малинского. Но введение в полимер бутилстеарата приводит к резкому уменьшению T_c уже при содержании добавки порядка 0,1 %. При этом характерно, что дальнейшее увеличение содержа-

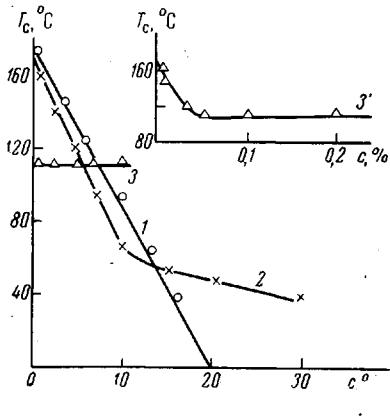


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость T_c ТАЦ от содержания низкомолекулярных веществ:

1 — 1-нитро-2-метил-2-пропанол; 2 — тримонохлорэтилфосфат; 3, 3' — бутилстеарат

Рис. 2. Концентрационная зависимость эффективной вязкости η расплавов полипропилена Моплен (1) и Ай-Си-Ай (2) при постоянном напряжении сдвига (для Моплена — $1 \cdot 10^5$ и для Ай-Си-Ай — $5 \cdot 10^4$ дин/см²) при введении в полимер полиэтилсиликса новой смазки ПЭС-С-1; \otimes и \odot — вязкость исходного полимера

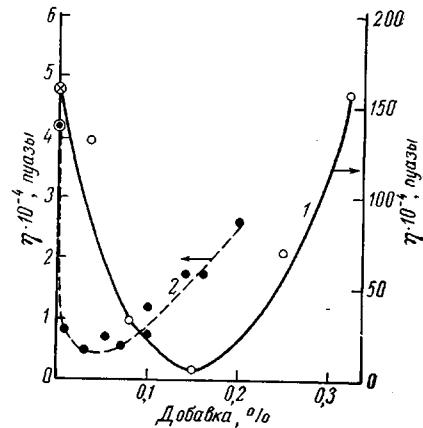


Рис. 2

ния бутилстеарата не оказывает влияния на значение T_c . Поэтому повышение концентрации пластификатора оказывается неэффективным, а весь ход концентрационной зависимости T_c системы полимер — пластификатор оказывается совершенно иными, нежели это предсказывает теория молекулярной пластификации. Бутилстеарат не растворяется в триацетате целлюлозы, но способен смачивать полимер. Поэтому можно полагать, что он распределается по границам структурных образований, играя роль структурного пластификатора.

Изменение T_c триацетата целлюлозы (ТАЦ) при введении в него молекулярного (1-нитро-2-метил-2-пропанола) и структурного (бутилстеарата) пластификаторов — это два крайних случая взаимодействия полимера с низкомолекулярным компонентом. Возможны и легко реализуются промежуточные случаи, что также показано на рис. 1 в виде концентрационной зависимости температуры стеклования системы полимер — тримонохлорэтилфосфат, поскольку этот низкомолекулярный компонент ограниченно смешивается с ТАЦ, вследствие чего при некоторой концентрации добавки изменяется характер концентрационной зависимости T_c .

Возможность двух механизмов пластификации, впервые осуществленная на примере жесткоцепных полимеров [12, 13] — целлюлозы и ее эфиров — тем не менее не специфична для этого класса соединений и может реализовываться для широкого круга полимеров в аморфном состоянии. Так, эффект структурной пластификации был обнаружен для поливинилхлорида [14], хлорированного поливинилхлорида [15], поликарбоната [16] и других полимеров. Для всех этих полимеров были найдены такие низкомолекулярные добавки, введение микроколичеств которых в полимер приводит к чрезвычайно резкому падению его температуры стеклования [17а].

Описываемый эффект структурной пластификации полимеров, как это вытекает из рассмотренного выше механизма данного явления, связан по своей природе с микромозаичностью аморфного полимера и возможностью относительного перемещения крупных структурных элементов. Поэтому структурные пластификаторы, специфически взаимодействующие с поверхностями раздела внутри массы аморфного полимера, не должны влиять на объемные свойства материала. Действительно, экспериментальные ис-

Таблица 1

Влияние частоты приложения нагрузки на температуру механического и структурного стеклования ТАЦ с добавками бутилстеарата

Количество бутилстеарата (%) в ТАЦ	T_c , °C			
	механического при числе колебаний в минуту			структурного
	1	10	100	
0	184	198	210	160
0,05	157	175	194	160
0,5	155	175	193	162
5,0	150	174	193	156

следования свойств ТАЦ с 0,05 % бутилстеарата дилатометрическим методом показало полное отсутствие какого-либо влияния структурного пластификатора на температурную зависимость плотности, как это следует из табл. 1 [176]. Это вполне естественный результат, ибо 0,05 % добавки не могут изменить объемных свойств системы. Но при механических воздействиях на систему роль этой добавки становится решающей, ибо реакция на внешнее механическое воздействие осуществляется путем смещений элементов структуры полимера по их границам. Поэтому структурная пластификация, не влияя на собственную подвижность макромолекул, проявляется при макроскопических деформациях полимера, когда существенные движения, происходящие на уровне размеров, не меньшем, чем величина надмолекулярных элементов структуры в аморфных полимерах.

В заключение этого раздела укажем, что во всех случаях структурной пластификации, проявляющихся в резком падении T_c полимера, в который введены микрочисло низкомолекулярных добавок, речь идет о структурном модифицировании полимера, осуществляемом в пределах аморфного состояния.

Вязкость расплавов полимеров с добавками структурных пластификаторов

При исследовании механических свойств расплавов и концентрированных растворов полимеров в работах [18—21] был обнаружен эффект тиксотропии, заключающийся в обратимом изменении прочностных свойств этих систем под действием сдвиговых напряжений. Этот эффект является одним из частных случаев общего проявления влияния механической предыстории (не связанный с собственно релаксацией напряжений и сохраняющийся существенно дольше, чем завершается упругое восстановление материала) на механические свойства полимерной системы. Другими известными примерами эффекта тиксотропии в текучих полимерных системах является зависимость эластичности расплава и условий возникновения неустойчивого течения от механической предыстории материала (см., например, [22—24]). Вся эта группа эффектов позволяет говорить о микромо-

зачистки расплавов полимеров и существовании в них независимых структурных образований довольно крупных размеров типа «кластеров» [25].

Сохранение в текущем состоянии структурных образований особенно специфично для поливинилхлорида [26], на механические свойства которого в условиях течения влияет не только молекулярный вес полимера, но и условия приготовления композиции, в частности, размер частиц, получаемых непосредственно на стадии полимеризации. По-видимому, сохранению «структурированности» поливинилхлорида, способствует то, что при температурах, при которых этот полимер течет, он находится ниже своей равновесной температуры плавления. Поэтому не исключено, что в материале в вязкотекущем состоянии существуют зачатки кристаллических структур, способствующие сохранению относительно крупных агрегатов.

При течении такого полимера отчетливо проявляется эффект скольжения частиц надмолекулярных размеров и эффект этот столь значителен, что представляет прямой технологический интерес.

Описанные выше результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что в расплавах полимеров реально может проявляться влияние структурообразования на их свойства. Практически наиболее важным здесь является проблема регулирования структурообразования с тем, чтобы осуществлять изменение свойств полимеров в вязкотекущем состоянии в заданных направлениях. В этом отношении методы регулирования структурообразования, используемые для кристаллических полимеров, могут оказаться неподходящими для аморфных полимеров, находящихся выше T_c . Дело в том, что структурные превращения, осуществляемые под воздействием температуры и механических усилий и отражаемые в изменении наблюдаемых макроскопических свойств любых полимерных систем, носят обратимый — тиксотропный характер.

В кристаллических и аморфных полимерах, находящихся ниже T_c тиксотропное восстановление в равновесное состояние структуры, модифицированной резким изменением температуры или механическими воздействиями, задерживается из-за заторможенности молекулярных движений. Это позволяет легко фиксировать созданные изменения структуры и макроскопических свойств закристаллизованных и застеклованных полимеров. Но для аморфных полимеров выше T_c и, в частности, для расплавов полимеров, эта группа методов воздействия носит ограниченный интерес, поскольку результаты термического или механического воздействия быстро нивелируются из-за высокой сегментальной подвижности цепей, и полимер достаточно быстро возвращается в равновесное состояние. Поэтому указанными методами не удается достичь устойчивого воздействия на структурообразование и свойства аморфных полимеров.

Гораздо более эффективными и важными оказались методы регулирования структуры и свойств аморфных полимеров с помощью их «легирования» очень малыми добавками некоторых низкомолекулярных соединений. Возвращаясь к сопоставлению полимерных и низкомолекулярных веществ, можно указать, что эффект аномально резкого влияния малых легирующих добавок на свойства металлических сплавов известен в металловедении. Применительно к полимерам неожиданно сильное влияние малых добавок на свойства расплавов впервые было описано в работах [27, 28] и трактовалось как следствие взаимодействия низкомолекулярных добавок со структурными образованиями в расплавах. Так же, как и в описанных в предыдущем разделе двух случаях влияния пластификаторов на T_c аморфных полимеров в зависимости от природы полимера и легирующей (модифицирующей) добавки, возможно молекулярное или структурное взаимодействия в расплаве, что приводит к возрастанию, либо к уменьшению вязкости системы. Согласно [27, 28] особенно эффективными оказались добавки, вводимые в количестве до 0,5%; при этом текучесть расплава возрастила в 1,5 раза. Эффекты такого рода наблюдали при течении расплавов полиэтилена, полипропилена и других полимеров. Существенно, что этот эффект

наблюдается лишь для некоторых добавок, которые можно рассматривать как структурные пластификаторы для соответствующих полимеров. Близкие по смыслу эффекты наблюдали и при пластификации поливинилхлорида [29], поскольку и в этом случае добавками являются те вещества, которые слабо взаимодействуют с полимером и поэтому играют роль «внешних смазок».

Наблюдавшиеся в работах [27—29] эффекты структурной пластификации расплавов имеют принципиальное значение как обнаружение возможности устойчивой структурной модификации аморфных полимеров, направленной на изменение их свойств в желаемом направлении. Однако масштабы структурной модификации расплавов и границы ее возможного воздействия на свойства расплавов стали понятными только после работ [30, 31], в которых экспериментально было доказано, что существуют также легирующие добавки, которые, будучи введенными в микродозах (до 0,5%), приводят к снижению вязкости расплава в десятки раз. Эффекты такого типа и масштаба имеют не только принципиальное значение, но и представляют несомненный прикладной интерес, как основа для составления перерабатывающих композиций с оптимальными технологическими свойствами.

Типичный пример обсуждаемого эффекта показан на рис. 2, где представлены зависимости эффективной вязкости (при постоянном напряжении сдвига) расплавов двух полипропиленов с разными молекулярными весами от содержания легирующей добавки — полиэтилсиликсановой смазки (ПЭС-С-1) [30, 31]. Этот пример показывает, что введение в расплав высокомолекулярного полипропилена 0,15%, а низкомолекулярного 0,05% легирующей добавки приводит к снижению вязкости более, чем в 10 раз, причем ход концентрационной зависимости вязкости — экстремальный. Этот результат является прямым экспериментальным свидетельством в пользу представлений о возможности перемещения в расплавах полимеров структурных элементов на надмолекулярном уровне. В этом случае использованные низкомолекулярные добавки играют роль структурных пластификаторов с высокой эффективностью действия.

Как было показано в работах [30, 31], в зависимости от природы легирующей добавки, характер концентрационной зависимости вязкости может быть двояким — либо после прохождения минимума вязкость начинает возрастать, либо достигается устойчивое низкое значение вязкости, не изменяющееся при дальнейшем увеличении содержания низкомолекулярного компонента в системе. Обе эти формы зависимости вязкости от состава совершенно не типичны для обычных хорошо изученных случаев пластификации расплавов (которые логично назвать «внутриструктурной или молекулярной пластификацией»), осуществляемых путем смешения полимера и низкомолекулярного компонента и приводящих к экспоненциальному зависимости вязкости системы от содержания пластификатора. В описываемых случаях структурной пластификации резкое начальное падение вязкости при очень малом содержании легирующих добавок обусловлено собственно эффектом структурной пластификации, а последующий ход концентрационной зависимости вязкости связан с распадом макромолекулярных образований, в частности, с проникновением пластификаторов внутрь этих образований, что приводит к переходу от структурной к молекулярной пластификации.

Интересно заметить, что структурная пластификация расплава полипропилена приводит не только к резкому изменению его вязкости, но и влияет на весь релаксационный спектр расплава полимера, устранив из спектра область медленных (длинновременных) релаксационных процессов [32].

С развивающимися представлениями о характере структурной модификации, обусловленной введением в расплав легирующих добавок — структурных пластификаторов, — согласуются также результаты исследования вли-

яния способа введения добавки в полимер и влияние температуры на обсуждаемый эффект. Действительно, структурная пластификация может осуществляться лишь при достаточно тесном взаимодействии добавок со структурными элементами в полимере; последнее может легко осуществляться при совместном растворении полимера и легирующей добавки в общем растворителе с последующим их выделением из раствора, но лишь с трудом в результате механического смешения даже многократного и весьма интенсивного. Повышение температуры приводит к ослаблению эффекта структурной пластификации, что, очевидно, связано с уменьшением упорядоченности структуры полимера по мере возрастания интенсивности теплового движения.

Таким образом, принципиальным объяснением экспериментально наблюдаемого эффекта очень резкого снижения вязкости расплавов полимеров при введении в них малых количеств некоторых низкомолекулярных добавок, играющих роль структурных пластификаторов, является существование в аморфных полимерах образований надмолекулярных размеров. Это показывает, что общее представление о пластифицированном полимере как о гомогенном растворе с совмещением компонент на молекулярном уровне является справедливым, но не достаточным, ибо реально существуют и практически очень важны случаи, когда явным образом проявляется гетерогенность («зернистость») строения аморфных полимеров, влияющая на их свойства. В этом случае метод структурной модификации расплава легирующими микродобавками некоторых низкомолекулярных соединений представляет собой способ направленного регулирования их строения и создания текучих полимерных систем со структурой, стабильно измененной в желаемом направлении.

Некоторые другие эффекты, связанные с влиянием микродобавок структурных пластификаторов

Описанными выше случаями структурной пластификации, приводящими к аномальным эффектам снижения температуры стеклования и вязкости расплавов полимеров при введении в них микродобавок некоторых низкомолекулярных соединений, не исчерпывается проявление микрогетерогенности структуры аморфных полимеров. Известны еще, по крайней мере, два эффекта, обусловленные модифицированием полимеров микродобавками структурных пластификаторов. Это — изменение утомляемости каучуков и резин на их основе, приготовленных с добавлением структурных пластификаторов [33] и влияние микродобавок на адгезионные свойства аморфных полимеров [15, 34].

Как это было обнаружено в работе [33], введение в синтетические каучуки незначительных количеств (порядка 0,1%) низкомолекулярных элементоорганических жидкостей типа полиэтилсиликсановой (С) или некоторых фторорганических соединений (Ф), приводит к тому, что число циклов механического нагружения, выдерживаемых эластомером до разрушения при стандартных условиях испытаний, возрастает в десятки раз, как это видно из табл. 2.

При этом модифицирующие добавки пренебрежимо слабо влияют на разрывные характеристики материала (предел прочности и относительное удлинение при разрыве) при статических испытаниях. По-видимому здесь вновь проявляется возможность осуществления деформаций на надмолекулярном уровне путем относительного скольжения структурных элементов, существующих в эластомерах. Поэтому, несмотря на то, что рассмотрение механических свойств эластомеров очень часто может основываться на модели бесструктурного гомогенного тела, несомненно существуют эффекты, в которых проявляется неоднородность их структуры. Следствием этого оказывается возможность направленного модификации свойств эластомеров, что, в свою очередь, способствует су-

Таблица 2

Физическая модификация свойств резины в результате структурной пластификации

Компоненты системы	Сопротивление разрыву, % к исходному	Относительное удлинение, % к исходному	Утомление, тысячи циклов
Резина на основе полихлоропренового каучука	100	100	25
То же + 0,1% С	136	—	360
То же + 0,1% Ф	124	107	360
Резина на основе полихлоропренового каучука и 30% сажи	100	100	37
То же + 0,1% С	120	—	83
То же + 0,1% ПФ	116	106	720

щественному изменению их макроскопически измеряемых механических свойств. Такое структурное модифицирование, несомненно, имеет не только чисто теоретическое, но и прикладное значение, поскольку снижение утомляемости резин является важной технической задачей.

Исследования адгезионной прочности покрытий на основе хлорированного поливинилхлорида, модифицированного малыми (до 0,1%) добавками структурного пластификатора, проведенные в работах [15, 34], также позволили продемонстрировать эффективность модифицирования малыми добавками механических свойств полимеров. Действительно, при введении в полимер 0,02—0,03% пластификатора, несовмещавшегося с полимером, наблюдается резко выраженный максимум адгезионной прочности контактов, в то время как при использовании обычных молекулярных пластификаторов такой максимум наблюдается лишь в области больших концентраций. Поэтому здесь, как и в обсуждавшихся в предыдущих разделах случаях, можно установить два крайних случая пластификации — молекулярное и структурное, проявляющиеся в принципиально различном ходе концентрационных зависимостей механических показателей системы. Для целей настоящего обзора принципиальный интерес представляет случай структурной пластификации, когда введение в полимер микродобавок приводит к заметным макроскопическим эффектам, обнаруживаемым при механическом воздействии на систему. В этом, равно как и в вышеописанных случаях, явным образом проявляется микрогетерогенность аморфных полимеров, являющаяся следствием существования в них устойчивых надмолекулярных образований, и возможность осуществления деформаций по механизму смещения этих образований, что очень важно для проявления всего комплекса механических свойств аморфных полимеров.

Некоторые выводы

В заключение настоящего обзора следует еще раз подчеркнуть, что исследования, проведенные в последние годы, привели к открытию явления структурной пластификации аморфных полимеров, суть которой заключается в резком изменении температур стеклования полимеров, вязкости их расплавов и эластических свойств при введении микродобавок пластификаторов. Несомненно, что открытое явление следует рассматривать как одно из фундаментальных достижений в области современной физико-химической механики полимеров, имеющее важное практическое значение для переработки и эксплуатации материалов на основе аморфных полимеров. Открытию этого явления предшествовало развитие современных представлений о структуре аморфных полимеров как о структурно-гетерогенных материалах. Поэтому, естественно, объяснение обнаруженного эффекта структурной пластификации свелось к избиратель-

ному влиянию вводимой добавки на границы раздела структурных блоков, приводящему к понижению взаимодействия и облегчению подвижности блоков. Другими словами, явление структурной пластификации можно рассматривать как одно из проявлений эффекта Ребиндера [35], связанного с влиянием малых добавок поверхностно-активных веществ на механические свойства твердых тел.

Дальнейшее изучение механизма и закономерностей явления структурной пластификации следует считать одной из актуальнейших задач современной физической химии полимеров. Особенное значение приобретает выяснение истинного механизма действия структурных пластификаторов, знание которого очевидно важно для рационального выбора пластификаторов и нахождения оптимальных условий для практического применения этого явления. В этой связи особенно интересным представляется исследование влияния структурных пластификаторов на саму структуру аморфных полимеров. Этим вопросам до настоящего времени не уделялось достаточного внимания, но, как недавно было предложено Кабановым [36], возможность образования микрофаз пластификатора в объеме полимера также может быть одной из причин проявления их пластифицирующего действия. Несомненно, что наряду с всесторонним исследованием явления структурной пластификации аморфных полимеров, исследование возможностей применения этого метода модификации для кристаллических полимерных материалов представляется также весьма важным и перспективным.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
8 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **150**, 331, 1963.
2. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., **A9**, 267, 1967.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., **6**, 1272, 1407, 1964.
4. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643.
5. R. E. Robertson, J. Phys. Chem., **69**, 1575, 1965.
6. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 630, 1964; Диссертация, 1968.
7. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **170**, 1368, 1968; Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., **A9**, 449, 1967.
8. G. C. Vegg, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., **5**, 261, 1968.
9. J. D. Ferry, R. A. Stratton, Kolloid-Z., **171**, 107, 1960.
10. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Polymer Sci., **28**, 547, 1958.
11. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, **73**, 967, 1950.
12. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Максимова, Л. И. Аниньева, Докл. АН СССР, **135**, 357, 1960.
13. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **148**, 886, 1963.
14. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., **6**, 516, 1964.
15. Н. Я. Грибкова, П. В. Козлов, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., **7**, 751, 1965.
16. П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., **4**, 124, 1962.
- 17 а) П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 660, 1964; б) В. Г. Тимофеева, В. Д. Зайцева, Г. М. Бартенев, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 181.
18. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **154**, 1521, 1964.
19. А. Я. Малкин, Б. В. Ярлыков, Г. В. Виноградов, Сб. Успехи реологии полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 148.
20. А. А. Трапезников, Т. В. Ассонова, Коллоидн. ж., **20**, 398, 1958; **21**, 485, 1959; **26**, 617, 1964.

21. А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева, Высокомолек. соед., А10, 1539, 1968; А12, 1294, 1970.
22. D. E. Hanson, Polymer Engng Sci., 9, 405, 1969.
23. P. Fiedler, H. Giesemann, R. Berger, Plaste und Kaufschuk, 12, 517, 1965.
24. H. Nogak, Kunststoffe, 55, 158, 1965.
25. W. F. Busse, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1249, 1961, 1967.
26. A. R. Berens, V. L. Folt, Trans. Soc. Rheol., 11, 95, 1967; Polymer Engng Sci., 8, 5, 1968; 9, 27, 1969.
27. М. А. Натов, Е. Джаларова, Высокомолек. соед., 8, 1846, 1966; Пласт. массы, 1967, № 4, 15; Makromolek. Chem., 100, 126, 1967.
28. М. А. Натов, Диссертация, 1968.
29. S. L. Sieglaaff, Polymer Engng Sci., 9, 81, 1969.
30. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 587, 1968.
31. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед. (в печати).
32. А. И. Исаев, Диссертация, 1970.
33. Е. В. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, П. Ф. Баденков, Докл. АН СССР, 187, 1343, 1969.
34. Н. Я. Грибкова, С. В. Якубович, П. В. Козлов, Механика полимеров, 1968, 945.
35. Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Б. Д. Сумм, Эффект Ребиндера, изд-во «Наука», 1966.
36. В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 195, 402, 1970.

STRUCTURAL PLASTICIZATION OF POLYMERS

G. P. Andrianova, N. Ph. Bakeev, P. V. Kozlov

Summary

A review of experimental data on structural ((intrapacket) plasticization of polymers is presented. Several aspects of the mechanism are discussed.