

## ХРОНИКА

### ВТОРАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Значение пластификации полимеров, как одного из наиболее распространенных приемов их модификации, подчеркивается тем, что на Вторую научно-техническую конференцию по этой проблеме было представлено 360 докладов и сообщений (на Первой конференции, состоявшейся в 1980 г., было рассмотрено 248 докладов и сообщений). Следует отметить, что систематическое проведение таких конференций было учреждено по инициативе специалистов Казанского инженерно-строительного института, и в первую очередь профессора В. А. Воскресенского, семидесятилетие со дня рождения которого было тепло отмечено участниками конференции.

На конференции был заслушан ряд пленарных докладов по общей теории пластификации. В докладе А. А. Тагер (УГУ им. А. М. Горького) были обобщены представления о влиянии структуры ненаполненных и наполненных полимеров при их пластификации на прочность и релаксационные характеристики композитов. Была также рассмотрена связь между механическими свойствами пластифицированных полимеров, температурой их переработки, термодинамической совместимостью компонентов и теплотами их взаимодействия. В докладе С. Я. Френкеля и В. А. Любимовой (ИВС АН СССР) был развит термокинетический подход к объяснению аномальных явлений при пластификации полимеров и была выдвинута идея автоколебательного режима при поглощении полимером растворителя за счет образования и разрушения флюктуационной сетки во времени. Доклад И. И. Перецеко (МАМИ) был посвящен некоторым новым аспектам вязкоупругого поведения полимеров при их пластификации и антипластификации. Им было получено аналитическое выражение для динамического модуля упругости пластифицированного полимера. Показано, что учет взаимодействия между компонентами позволяет объяснить поведение полимера при пластификации и антипластификации. Найден вид функции, которая учитывает это взаимодействие.

А. И. Маклаков (КГУ им. В. И. Ульянова-Ленина) в своем докладе рассмотрел особенности самодиффузии молекул низкомолекулярных компонентов и макромолекул полимера в системах полимер – пластификатор, привел коэффициенты самодиффузии молекул некоторых пластификаторов и макромолекул полимера, определенные с использованием метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, дал отличия указанных коэффициентов и их изменения под влиянием ряда факторов. В докладе, представленном В. Е. Гулем (МТИММП), был изложен новый подход к оценке эксплуатационной устойчивости пластифицированных полимерных смесей и дана формулировка критерия эксплуатационной устойчивости. В докладе П. В. Козлова (МГУ им. М. В. Ломоносова) были рассмотрены общие характеристики поведения пленочных изделий и слоев в многослойных пленочных полимерных композитах, определяемые специфическим состоянием материи, сочетающим большие сплошные поверхности и весьма малые массы самого полимерного вещества. Показана роль пластификации пленок в виде самостоятельных изделий и в виде слоев в полимерных пленочных слоистых композитах.

Явление образования устойчивых лиофильных эмульсий, резко снижающих вязкость смесей полимеров, а также экстремального изменения других физико-механических свойств систем полимер – полимер и полимер – пластификатор рассмотрено В. Н. Кулезневым (МИТХТ им. М. В. Ломоносова). Обзор экспериментальных данных по диаграммам фазового состояния систем из поливинилхлорида и большого числа разнообразных пластификаторов и растворителей был приведен в докладе А. Е. Чалых и В. Г. Черткова (ИФХ АН СССР). Предложены эмпирические аналитические соотношения, позволяющие проводить расчеты диаграмм фазового состояния для исследованных систем.

Дальнейшая работа конференции протекала последовательно по заслушиванию устных докладов и ознакомлению со стендовыми докладами по четырем отдельным проблемам: механизм пластификации полимеров, пластифицированные полимеры (структура, свойства, области применения), синтез и свойства пластификаторов и пластифицированные полимерные строительные материалы.

По первой проблеме участники конференции заслушали ряд интересных докладов. Так, доклад И. Б. Рабиновича (ГГУ им. Н. И. Лобачевского), посвященный термодинамике молекулярной пластификации и совместности ПВХ, нитрата- и диацетата целлюлозы с разнообразными пластификаторами. Рассмотрены изменения термодинамических параметров в зависимости от концентрации пластификатора и температуры. Наряду с известным способом временной пластификации, используемым в процессе формования полимерного изделия, существует и иной метод временной пластификации, развитый в последнее время С. М. Межиковским (ИХФ АН СССР). В его докладе дана характеристика этого приема временной пластификации, заключающегося в том, что «временный» пластификатор вначале осуществляет физическую модификацию свойств полимера (пластификацию), а затем химическую модификацию при его отверждении.

В докладе Ю. М. Лотиенцева с сотр. (МХТИ им. М. В. Ломоносова) дан термодинамический анализ влияния механического поля на устойчивость систем полимер – пластификатор. Показано, что растягивающие напряжения могут как увеличивать (гибкоцепные сетчатые полимеры), так и уменьшать (жесткоцепные полимеры) устойчивость системы. Изменение термодинамического средства пластификаторов к полимеру в результате действия механических полей необходимо учитывать не только при прогнозировании стабильности фазового состояния композиций, но и при оценке возможности перераспределения пластификатора по объему полимерного изделия, находящегося в сложнопрояженном состоянии в результате его деформирования. И. Н. Разинская и Б. П. Штаркман (НИИ полимеров им. В. А. Каргина) в своем докладе по пластификации и антипластификации ПММА, как модельного образца аморфного полимера, рассмотрели основные требования к свойствам пластификаторов, изложили критерии пластифицирующего действия и привели конкретный экспериментальный материал по свойствам пластифицированного ПММА с использованием пластификаторов класса фосфатов.

Доклад Т. И. Борисовой и Л. Л. Бурштейн (ИВС АН СССР) посвящен исследованию релаксационных процессов и структур пластифицированных полимеров методом определения диэлектрических характеристик. Отмечено, что традиционный подход к изучению механизмов пластификации предусматривает именно изучение релаксационных процессов, связанных с молекулярной подвижностью как молекул пластификатора, так и макромолекул полимера. Особое внимание в докладе было уделено молекулярной подвижности молекул пластификатора в полимерной матрице, исследованной на модельных системах при использовании неполярной полимерной матрицы и полярного пластификатора.

Интересные данные были изложены А. И. Суворовой и Т. В. Иканиной (УГУ им. А. М. Горького) по изучению причин возникновения эффекта антипластификации в полимерах в их высокозластическом состоянии. В докладе В. А. Берштейна с соавторами (ФТИ АН СССР) на основе новых экспериментальных данных показано возникновение и развитие релаксационных процессов не только в  $\alpha$ -температурном, но и в  $\beta$ -температурном переходах полимеров подробно исследовано влияние пластификаторов на изменение температурных переходов и изложены представления о механизмах протекающих при этом явлений. В докладе Е. М. Готлиба и Ю. А. Соколовой (КИСИ) приведены некоторые аспекты влияния олигомерных и низкомолекулярных пластификаторов на сетчатые полимеры.

По указанной первой проблеме участники конференции могли также ознакомиться с содержанием ~70 стендовых докладов, из которых следует упомянуть следующие.

Большой интерес, проявляемый в настоящее время к смесям полимеров, отражен в ряде стендовых докладов, посвященных пластификации этих систем, в частности, в докладах В. А. Извозчиковой с соавторами (НИИ полимеров им. В. А. Каргина), В. И. Петькова и С. С. Зарудаевой (ГГУ им. Н. И. Лобачевского), О. Я. Буфетчиковой с соавторами (ИВС АН СССР), А. В. Косточки с соавторами (КХТИ) и других авторов. Группа стендовых сообщений была посвящена пластификации сетчатых полимеров. Здесь следует отметить доклад О. В. Старцева и И. И. Переpeчко (МАМИ), а также ряд докладов по пластификации полиэпоксидов. Это доклады В. А. Воскресенского, В. Г. Хозина, А. А. Каримова, Ю. М. Будника, Т. М. Магдалевой, А. А. Полянского и др. (КИСИ), Ю. Н. Смирнова, (ОИХФ АН СССР), В. В. Арсланова с соавторами (ИФХ АН СССР) и других авторов. Пластифицирующее действие жидких сред на механические свойства полимеров было описано в докладах Н. Ф. Бакеева, А. Л. Волынского, А. В. Ефимова, Л. М. Ярышевой, Н. Н. Никоновой (МГУ им. М. В. Ломоносова) и других авторов. Эти сообщения развивают систематические исследования в области деформации и образования дисперсных систем полимере под действием адсорбционно-активных сред при его деформировании.

По второй проблеме, объединяющей исследования по структуре, свойствам и областям применения пластифицированных полимеров, участники конференции выслушали шесть докладов и ознакомились с материалами, изложенными в более чем 100 стендовых сообщениях.

В докладе Ю. В. Очинникова (НИИ полимеров им. В. А. Каргина) отмечено, что в процессе старения пластифицированных полимерных материалов в них со временем протекают не только химические, но и физические процессы, которые особенно характерны для материалов, переработка которых осуществлялась при высоких температурах и быстрых временах охлаждения, что приводило к возникновению в них термодинамически неравновесных состояний. Рассмотрено влияние природы полимера и пластификатора на течение релаксационных процессов, определяющих

существо физического старения пластифицированных полимеров. В докладе А. Д. Яковлева рассмотрена чисто технологическая задача – изыскание путей пластификации полимеров в их порошкообразном состоянии с тем, чтобы не ухудшались сыпучесть пластифицированных полимерных порошков и их стабильность. Изложены принципы решения указанной задачи.

И. Ф. Каймий (ИХД АН ЛатвССР) доложил об исследованиях по изменению температур переходов и физико-механических свойств целлюлозных и белковых материалов под действием пластифицирующих двухкомпонентных сред различного состава. В докладе К. С. Минскера и М. И. Абдуллина (БГУ им. 40-летия Октября) показано существенное влияние пластификаторов на процессы деструкции и на стабильность галоидсодержащих полимеров. В докладе В. Л. Балакирской с соавторами (НИИ полимеров им. В. А. Каргина) изложены экспериментальные данные по температурно-временным зависимостям процесса формования покрытий из пластизолей на основе ПВХ и винилхлорида – винилацетата.

Наибольшее число стендовых докладов по этой проблеме было посвящено структуре, свойствам и особенностям физической и химической пластификации сетчатых полимеров, главным образом полизэпоксидов. Такие особенности излагаются в работах Т. Н. Юсупова, И. Н. Закирова с соавторами (КИСИ) и М. К. Пакетра, В. М. Михальчука с соавторами (УкрНИИПМ). В большом числе стендовых докладов изложены экспериментальные данные по структуре (И. А. Мамаева с соавторами (ГИПИ ЛКП), А. А. Каримов с соавторами (КИСИ)) и свойствам (Ф. М. Кадыриярова (КИСИ), Ю. М. Кобельчук с соавторами (ДХТИ), В. А. Галыгин, Ю. С. Кочергин с соавторами (УкрНИИПМ), В. М. Смехова, Г. А. Липсон с соавторами (ИФХ АН СССР) и других авторов) сетчатых пластифицированных полимеров.

Ряд стендовых докладов содержал интересные сведения по свойствам пластифицированных каучуков и резин. Это доклады Р. Ш. Френкеля (ВНИИКТИРП), А. М. Кучерского, М. А. Юмашева с соавторами (НИРП), М. Х. Хасанова, К. М. Алеева с соавторами (КФ ВНИИСК), доклады В. С. Минкина и Л. А. Аверко-Антоновича с соавторами (КХТИ) по пластификации и вулканизации жидких тиоколов. Наконец, в число стендовых докладов вошли также исследования по структуре и свойствам ряда пластифицированных синтетических и природных полимеров. Наибольшее число стендовых докладов в области пластификации природных полимеров относится к пластификации производных целлюлозы, главным образом нитратов и ацетатов целлюлозы. Это доклады Г. Н. Тимофеевой (СГУ им. Н. Г. Чернышевского), Н. А. Венгеровой (ВНИИМедполимер), Г. Ф. Хакимова (НИИХТЦ), В. А. Мальчевского (МХТИ им. М. В. Ломоносова), В. Ф. Урьяша (ГГУ им. Н. И. Лобачевского) с соавторами и ряд других.

Особое место в числе стендовых докладов по второй проблеме заняли методические разработки. Так, в докладе Б. П. Ерыхова (Ленинградская лесотехническая академия) рассмотрена новая модель крутильного маятника для исследования кинетики пластификации пленочных полимеров в жидких средах, в докладе Р. П. Братинского и В. В. Едельской – новый газохроматический метод определения пластификаторов в ПВХ-пластиках, а в докладе В. М. Горюховского с соавторами – применение циклической полярографии как метода определения вымываемости пластификаторов из триацетатцеллюлозных пленок.

По третьей проблеме, в которую вошли исследования по синтезу и свойствам пластификаторов, состоялись четыре доклада, и участники конференции смогли ознакомиться с материалами 25 стендовых докладов. Доклад Р. С. Барштейна (НПО «Пластмассы») был посвящен характеристике ассортимента пластификаторов и перспективам его расширения. Докладчик дал общую характеристику ассортимента пластификаторов, производимых в стране, из которых 85% используется для пластификации ПВХ. В период XI пятилетки существенно расширен ассортимент пластификаторов, однако, по мнению докладчика, по-прежнему недостаточен уровень исследований по их пластифицирующему действию. В докладе Л. М. Воробьевой с соавторами (НПО «Пластмассы») рассмотрено применение нового пластификатора – ди-2-этилгексилтерефталата, в докладе Н. А. Закоряшиной с соавторами (НПО «Пластмассы») обсуждены новые морозостойкие пластификаторы на основе дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов, в докладе А. В. Хреновой с соавт. (НПО «Пластмассы») – новые фосфорсодержащие пластификаторы на основе синтетических фенолов.

В стендовых докладах по третьей проблеме были рассмотрены общие вопросы производства пластификаторов на базе различных видов сырья, описаны новые типы пластификаторов, их свойства, пластифицирующее действие и области использования для пластификации ПВХ, других синтетических полимеров, производных целлюлозы, желатиновых слоев в фотографических материалах.

По четвертой проблеме (пластифицированные полимерные строительные материалы) было заслушано четыре доклада, и участники конференции могли ознакомиться с 15 стендовыми докладами. В ведущем докладе Р. З. Рахимова (КИСИ), посвященном развитию представлений о композиционных полимерных строительных материалах и прогнозированию их физико-технических свойств, даны соображения докладчика по определению понятия «композиционный материал». На основе изложенных представлений разработана методика прогнозирования стойкости полимерных строительных композитов при длительном воздействии различных эксплуатационных факторов. Исследование влияния типа пластификатора на долговечность защитных комбинированных покрытий явилось содержанием доклада Д. М. Крама-

ренко с соавторами (ВНИКТИстальконструкция), а в докладе В. С. Горшкова с соавторами (ВНИИстройполимер) дана характеристика эффективности фосфатных пластификаторов, используемых для изготовления трудногорючих отделочных материалов на основе ПВХ. При изготовлении наполненных полимерных композитов существенный пластифицирующий эффект достигается при оптимальных размерах зерен наполнителя, в частности значительно снижается вязкость композита. Этому интересному явлению посвящен доклад В. А. Вознесенского с соавторами (КИСИ), а роль гранулометрических характеристик отмечена в его стендовом докладе.

Суммируя итоги конференции, можно отметить, что представленные на ней доклады и сообщения подтвердили плодотворность применения к области пластификации полимеров основных теоретических представлений, разработанных для анализа систем полимер – растворитель (диаграммы фазового состояния, термодинамические параметры совместимости компонентов, диффузионные явления и особенности релаксационных процессов в сложных полимерных системах). Большое внимание было уделено проблеме изменения механических свойств полимерных систем при пластификации, в том числе явлению «антипластификации» (экстремальной зависимости свойств полимера при введении малых добавок пластификатора). В сообщениях на конференции нашли отражение также и практические вопросы, связанные как с применением модифицированных пластификаторами сетчатых полимеров, так и с использованием в качестве стабильных пластификаторов олигомеров. Исключительно большое число сообщений, представленных на конференцию, свидетельствует о широком интересе к проблеме модификации свойств полимеров путем пластификации и о разнообразии частных вопросов в этой области. В то же время для большей эффективности работ таких конференций следует, по-видимому, при их дальнейшей организации выделять более узкие темы из всей этой области, установив определенную последовательность их рассмотрения, что будет способствовать более глубокому анализу каждой конкретной темы.

Придавая большое значение пластификации полимеров, как самому массовому методу модификации их свойств, конференция в своих решениях сформулировала задачи дальнейших исследований в этой области.

В этих решениях отмечается необходимость углубления дальнейших теоретических исследований по молекулярной и структурной пластификации, разработки и унификации методов оценки пластифицирующего действия пластификаторов, разработки теоретических и технологических принципов использования модифицирующих компонентов, в том числе пластификаторов, в полимерных монолитных изделиях и полимерных композитах. Была особо отмечена необходимость расширения сырьевой базы для синтеза новых типов пластификаторов и повышения уровня поисковых работ по синтезу новых пластификаторов.

Третью научно-техническую конференцию по пластификации полимеров намечено провести в 1987 г

Козлов П. В.