

Как следует из рис. 1-3, ПФНС в 1,5 раза снижают оптимальные поглощенные дозы, наблюдается некоторое повышение прочностных свойств, причем с ростом функциональности прочностные свойства ухудшаются. Низкие прочностные характеристики вулканизатов, по-видимому, связаны с образованием густой сетки жестких нелабильных С-С связей и образованием напряженных узлов пространственной сетки с высокой степенью полифункциональности. Кроме того, наличие большого числа полифункциональных узлов сетки вызывает рост дефектности вулканизатов.

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что полифункциональные

ненасыщенные соединения снижают оптимальные поглощенные дозы облучения, улучшают физико-механические свойства вулканизатов, однако с ростом функциональности ПФНС свойства вулканизатов ухудшаются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Махлис Ф.А., Никитин Л.Л., Кузьминский А.С. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1975. № 1. С. 170-175.
2. Махлис Ф.А. Радиационная химия эластомеров. М.: Химия. 1976.
3. Кузьминский А.С., Берлин А.А., Аркин Н.С. Модификация каучуков полимеризационными соединениями. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия. 1973. С. 239-257.
4. Шварц А.Г. // Каучук и резина. 1957. № 7. С. 31.

УДК 541.64 : 547.458.82

О.А. Фридман

### ПЛАСТИФИКАЦИЯ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Владимирский государственный университет)

E-mail: etiol@mail.ru

*Рассмотрены три типа пластификации ацетата целлюлозы: внешняя, временная и внутренняя. Выявлены особенности каждого метода пластификации. Установлено, что как при пластификации, так и при «антипластификации», изменение свойств пластифицированных материалов можно удовлетворительно объяснить конкуренцией двух факторов – структурного и релаксационного. При относительно низких температурах испытаний определяющим является структурный фактор, а при высоких – релаксационная составляющая.*

**Ключевые слова:** ацетат целлюлозы, пластификация, структура

Формование изделий не ограничивается приданием полимерному материалу той или иной формы. Это процесс создания структуры, обеспечивающей определенное качество [1]. Оптимизация технологии переработки полимерных материалов направлена на повышение производительности оборудования. При этом время формования становится сравнимым или превышает время релаксации полимерного материала. Иногда это является необходимым условием придания требуемого свойства, например, при производстве волокон или ориентированных пленок. Но, как правило, время релаксации полимерного материала должно быть меньше времени его формования. Одним из способов сокращения времени перехода полимерного материала из неравновесного состояния в равновесное является пластификация, т.е. введение в состав полимерной композиции

специально подобранных веществ - пластификаторов. Пластификатор выполняет эту функцию и в готовом изделии, сохраняя его свойства в заданных условиях эксплуатации диапазоне температур. Такой процесс называют внешней пластификацией, в отличие от внутренней (химической) пластификации. При внутренней пластификации природный или синтетический полимер модифицируют, вводя те или иные боковые заместители, например, по схеме: целлюлоза – ацетат целлюлозы – ацетопропионат целлюлозы или ацетобутират целлюлозы [2]. Впрочем, по мнению большинства специалистов, в данном случае уместнее вести речь не о пластификации, а о создании новых полимеров. В то же время привитая сополимеризация на локальных участках основной цепи макромолекулы может и должна рассматриваться как один из способов пластификации полимера.

Существует понятие «временная пластификация» [3]. Ее крайний случай – формирование пленок и волокон из растворов полимеров. Но, как правило, когда ведут речь о временной пластификации, подразумевают процесс формования изделий из полимер-олигомерных композиций, результатом которого является химическое связывание олигомера [4-5], либо введение в композицию низкомолекулярных веществ (чаще всего воды), удаляемых в ходе процесса получения изделия – производство бумаги, фибры, глажение тканей [6].

В последние годы все три способа пластификации получили новый импульс развития, что обусловлено не только новейшими достижениями в этой области, но и ростом интереса к биоразлагаемым полимерным материалам, которые, как правило, перерабатываются в пластифицированном виде [7]. При этом роль пластификатора не ограничивается обеспечением формуемости и деформационных свойств изделий. Помимо этого, пластификатор должен способствовать или, по крайней мере, не должен препятствовать процессу биодеградации изделий. Изменилось и само понятие «идеальный пластификатор» [8]. Термодинамическая совместимость компонентов, как в условиях формования, так и в условиях эксплуатации изделий, уже не является непреложным требованием. Большое распространение получили межструктурные пластификаторы [6, 9-12].

Последнее обстоятельство не отменило, однако, интереса к изучению фазовых диаграмм систем полимер-пластификатор, на основании которых можно достоверно судить о совместимости компонентов при заданных концентрациях и температуре.

Физико-химические основы пластификации полимеров наиболее полно изложены в монографии П.В. Козлова и С.П. Папкова [6]. За прошедшие со времени выхода этого фундаментального издания годы опубликовано множество работ в области пластификации тех или иных полимеров, часть из которых выходит за рамки узкоприкладных исследований. Однако, по мнению А.А. Тагер [13], экспериментальные факты по термодинамике пластифицированных систем, по температуре стеклования и свойствам систем, содержащих относительно небольшие количества пластификатора, не получили должного объяснения, а относить те или иные переходы, полученные методами дифференциально-термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии к температуре стеклования пластифицированной системы следует с большой осторожностью. По этой причине представляло интерес проведение анализа значительного объема данных по пласти-

фикации ацетата целлюлозы, при переработке которого используются все упомянутые выше способы пластификации (внешняя, внутренняя, временная), что, безусловно, повышает интерес к данному объекту исследования. В настоящей работе под термином «ацетат целлюлозы» понимается продукт со степенью замещения от 2,2 до 2,6, что в общем виде соответствует формуле  $[(C_6H_7O_2)OH_{(3-c.з.)}(COCH_3)_{c.з.}]_n$ , где  $n=250-300$ .

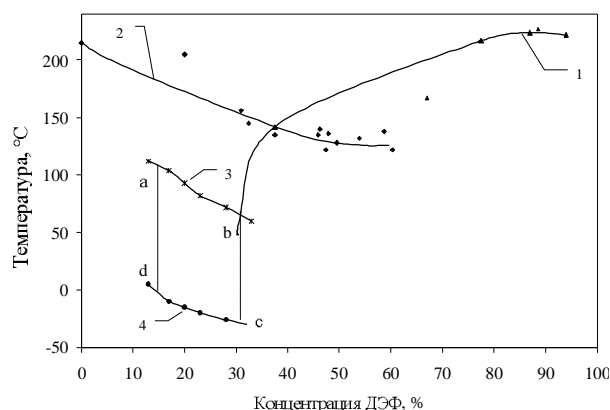


Рис. 1. Диаграмма состояний системы ацетат целлюлозы – диэтилфталат. 1 - кривая фазового равновесия, 2 - зависимость температуры стеклования от количества сорбированного диэтилфталата, 3,4 - зависимость теплостойкости (3) и температуры хрупкости (4) ацетатцеллюлозных пластиков от концентрации диэтилфталата

Fig.1. The diagram of state of the cellulose acetate – diethyl phthalate (DP) system. 1 – the phase equilibrium curve, 2 – dependence of glass transition temperature on the quantity of absorbed diethyl phthalate, 3,4 - dependence of heat resistance (3) and brittle temperature (4) of cellulose acetate plastics on the diethyl phthalate concentration

При внешней пластификации, как правило, используются низкомолекулярные сложноэфирные пластификаторы [14]. Между тем, большинство методов оценки совместимости в системе полимер-пластификатор условны, а истинное равновесие трудно достижимо из-за малых скоростей процессов взаимного распределения компонентов. По этим причинам, а также в силу сложности методики число работ по оценке совместимости ацетатов целлюлозы с пластификаторами невелико [15-18]. Приведенная на рис. 1 кривая 1 фазового расслоения системы ацетат целлюлозы-диэтилфталат построена на основе результатов, полученных:

- методом дифференциальной сканирующей калориметрии [15] при концентрации диэтилфталата больше 60 % ;

- по вырождению зависимости температуры стеклования [16] ацетатцеллюлозных пленок от концентрации сорбированного диэтилфталата (рис. 1, кр. 2);

- по зависимости относительного давления пара диэтилфталата при 50°C от состава системы полимер-пластификатор [17].

На этом же рисунке обозначена площадь, ограниченная точками a-b-c-d, которая представляет собой поле используемых в промышленности концентраций пластификатора с допустимыми температурами их эксплуатации. Сверху это поле ограничивается параметром теплостойкости (кривая 3), а снизу – температурой хрупкости (кривая 4). Учитывая то, что при концентрациях пластификатора менее 30 % предполагаемые границы фазового равновесия будут находиться в области отрицательных температур, следует предположить, что из-за высокой вязкости как всей системы, так и составляющих ее компонентов, переход через границу фазового расслоения за время эксплуатации изделий был бы невозможен даже при условии, что фактическая концентрация пластификатора превысила бы предел термодинамической совместимости.

Для понимания механизма пластификации полимеров очень важное значение имеет многократно подтвержденный, в том числе и на примере ацетатов целлюлозы [20, 21], факт повышения прочности при растяжении и снижения разрывного удлинения при введении малых количеств термодинамически совместимых пластификаторов (рис. 2). Представляется наиболее вероятным, что этот эффект обусловлен сдвигом спектра времен релаксации пластифицированного полимера в сторону более низких времен. В свою очередь, это проявляется как в изменении условий формования образцов для испытаний, так и собственно при измерении их характеристик. При формовании образцов, даже через раствор, не всегда достигается близкий к равновесному конформационный набор макромолекул. Сдвиг от равновесия может быть как в сторону более выпрямленных, так и более свернутых, конформаций. Если конформация макромолекул более свернутая по сравнению с равновесной, то при повышении температуры выше температуры стеклования или воздействии растворителей наблюдается эффект самопроизвольного удлинения волокон, пленок и даже пластиков [22-25]. Введение малых количеств пластификатора способствует при формовании образцов приближению к равновесному – более выпрямленному конформационному набору макромолекул. При механических испытаниях, в особенности в условиях низких температур, малопластифицированные образцы обнаруживают большую прочность и хрупкость по сравнению с непластифицированным полимером. По мере повышения температуры испытаний эффект, вносимый

упорядочиванием структуры, становится пренебрежимо малым по сравнению со снижением прочности, вследствие роста подвижности макромолекул. Этим же объясняется плавное снижение температуры стеклования по мере увеличения концентрации пластификатора, так как в температурной зоне стеклования структурный фактор не играет никакой роли. Повышение концентрации пластификатора воздействует так же, как и повышение температуры испытаний, т.е. уменьшение времени релаксации макромолекул становится преобладающим фактором. Напротив, при низких температурах, когда вынужденноэластическая деформация заторможена, температура хрупкости пластифицированных пленок в широком интервале концентраций может быть выше, чем у непластифицированного полимера [20]. Т.е. структурный фактор при относительно низких температурах испытаний является определяющим, а при высоких – релаксационная составляющая.

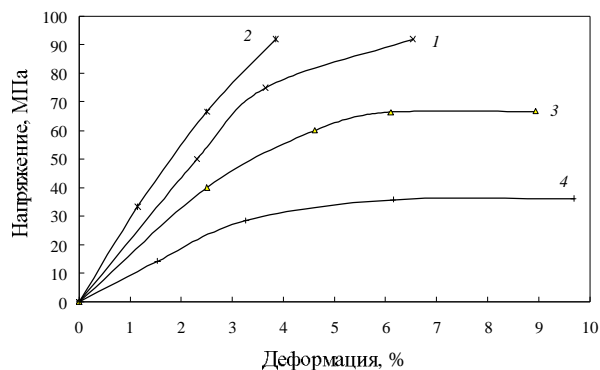


Рис. 2. Диаграмма растяжения пластифицированных ацетатцеллюлозных пленок. Концентрация ДЭФ, %: 1 - 0; 2 - 3; 3 - 5; 4 - 20.

Fig.2. The diagram of the plasticized cellulose acetate film stretch. Concentration of diethyl phthalate (percent) is 1- 0; 2 - 3; 3 - 5; 4 - 20.

При введении термодинамически совместимых, растворяемых в полимере пластификаторов, наблюдается интенсивное снижение температуры стеклования ацетата целлюлозы и сужение температурного интервала работоспособности (рис. 1). В то же время, применительно к полимерам, эксплуатирующимся в стеклообразном состоянии, функция пластификатора, в основном, состоит в облегчении процесса переработки через вязкотекучее состояние и обеспечении необходимой морозостойкости изделий. Роль пластификатора в плане снижения температуры хрупкости, по-видимому, сводится к формированию при переработке из расплава такой структуры полимера, которая бы обеспечивала его способность к вынужденноэластической деформации при возмож-

но более низких температурах. Это косвенно подтверждают результаты изучения зависимости температуры хрупкости ацетатцеллюлозных пленок от концентрации пластификатора [20]. По этим причинам представляется перспективным использование в качестве пластификаторов соединений, хорошо совмещающихся с полимером в расплаве и очень ограниченно при температурах эксплуатации (рис. 3). При этом желательно, чтобы выделение пластификатора во вторую фазу происходило в ходе формования изделия. Если же по кинетическим причинам этот процесс не завершается в ходе формования, то необходима дополнительная термообработка изделий [26-27]. Такого рода пластификаторы можно отнести к «временным» пластификаторам. В отличие от низкомолекулярных растворителей, удаляемых после завершения технологического процесса изготовления изделия, в рассматриваемом нами случае пластификатор остается в изделии, переходя, однако, на уровень с меньшей энергией взаимодействия с полимером, то есть в той или иной степени перестает выполнять функции пластификатора.

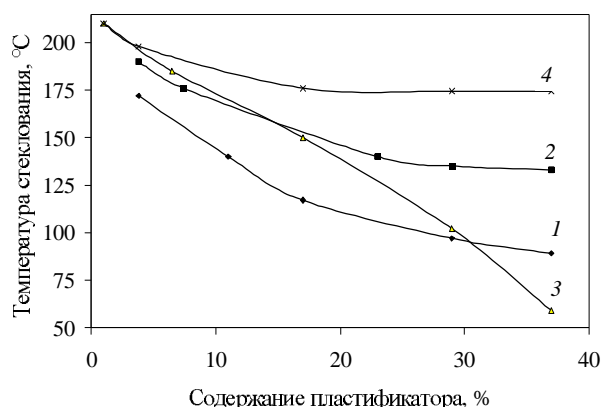


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ацетата целлюлозы от концентрации пластификатора. 1 - диметилфталат; 2 - бис(циклогексенат)диэтиленгликоль; 3, 4 - триэтиленгликольдипропионат. Образцы (4) отжигали при 180 °С  
Fig.3. Dependence of glass transition temperature of the cellulose acetate on the plasticizer concentration. 1 - dimethyl phthalate; 2 - bis (cyclohexenate) diethylene glycol; 3, 4 - triethylene glycol dipropionate. Samples (4) were annealed at 180 °C

В последние годы увеличилось число публикаций по исследованию внутренней пластификации ацетата целлюлозы [28-32]. Особый интерес вызывают продукты, полученные путем взаимодействия при 120-230 °С ацетата целлюлозы с циклическими сложными эфирами, главным образом  $\epsilon$ -капролактоном [28]. Внутренняя пластификация дополняется внешней пластификацией, например, введением этерифицированных спиртами

олигомеров [29]. Однако, когда в задачу исследования входило проведение сравнительного анализа эффективности внешней и внутренней пластификации (химически не связанный с ацетатом целлюлозы олигомер экстрагировался) не обнаруживались [32] значительные различия в свойствах. Следует, однако, учитывать, что экспериментальный материал явно недостаточен и не позволяет сделать однозначные выводы о сравнительной эффективности внутренней и внешней пластификации. По-видимому, все виды пластификации – внутренняя, временная и внешняя – будут использоваться в зависимости от области применения и необходимости достижения того или иного комплекса свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия. 1978.
2. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия. 1972. С. 339.
3. Берлин А.А., Межиковский С.М. //ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1976. Т. 21. № 4. С. 131.
4. O'Brien C.P., Rice J.K., Dadmun M.D. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. N 7. P. 1515.
5. Мюльхаут Р., Шепце И., Варт Х. Пат. 2106359 РФ. 1998.
6. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия. 1982.
7. Varsley V., Flavell W., Adamson P., Perkins N. // Cellulose Plastics. London: Seiffe books Ltd. 1964. P. 220.
8. Rouilly A., Rigal L. // Macromol. Sci. C. 2002. V. 42. N 4. P. 441.
9. Lu She-hui, Guo Yuan-qiang, Chen Ming-cai, He Tao // Polym. Mater. Sci. Technol. Eng. 2004. V. 20. N 3. P. 37.
10. Park Hwan-Man, Liang Xuemei, Mohanty Amar K., Mistra Manjusri, Drzal Lawrence T. // Macromolecules. 2004. V. 37. N 24. P. 9076.
11. Park Hwan-Man, Mohanty Amar K., Drzal Lawrence T., Lee Ellen, Mielewski Deborah F., Mistra Manjusri // J. Polym. And Environ. 2006. V. 14. N 1. P. 27.
12. Buchanan C. M. Buchanan N. L., Edgar K. J., Lambert J. L. Pat. 6977275 USA. 2005.
13. Тагер А.А. // Пласт. массы. 1990. № 4. С. 59.
14. Барштейн Р.С., Кириллович В.И. Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия. 1982.
15. Рабинович И.Б. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 13. С. 888.
16. Наймарк Н.И. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 789.
17. Фридман О.А., Сорокина А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 9. С. 1708.
18. Зарудяева С.С. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 1778.
19. Кирьянов К.В. Химическая термодинамика процессов модификации и синтеза линейных и сверхразветвленных полимеров. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Нижегород. гос. ун-т. Нижний Новгород. 2006.
20. Зацепин А.Г. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 1. С. 45.
21. Белокурова А.П. и др. // Пласт. массы. 2004. № 8. С. 24.
22. Бельникевич Н.Г. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 37.
23. Фоменко Б.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 1971.

24. Папков С.П. // Химич. волокна. 1977. № 3. С. 7.  
 25. Фридман О.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24 № 3 С. 512.  
 26. Фридман О.А. и др. А.с. 979405 СССР. 1982.  
 27. Наймарк Н.И. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 114.  
 28. Патент Великобритании 215244. 1986.  
 29. Патент Германии 43253520. 1993.  
 30. Патент США 5922451. 1990.  
 31. Патент США 101646483. 2003.  
 32. Videki B., Klebert S. Pukanszky B. // J. Polym. Sci. B. 2007. V. 45. P. 873.

Кафедра полимерных материалов

УДК 541.64

А.В. Запкина<sup>1</sup>, Э.И. Ярмухамедова<sup>1</sup>, Ю.И. Пузин<sup>1,2</sup>, Ю.Б. Монаков<sup>1,3</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ N,N-ДИМЕТИЛ-N-БЕНЗИЛАМИН – ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА

<sup>1</sup> Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,

<sup>2</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,

<sup>3</sup> Башкирский государственный университет)

E-mail: ppuziny@rambler.ru

*Исследована полимеризация метилметакрилата в присутствии иницирующей системы N,N-диметил-N-бензиламин – пероксид бензоила. Обнаружено ускорение полимеризации на начальных степенях превращения и замедление процесса с увеличением конверсии мономера. Определены кинетические параметры процесса. Спектральные исследования взаимодействия амина с пероксидом бензоила подтвердили формирование устойчивого промежуточного комплекса. Предложена схема его образования.*

**Ключевые слова:** полимеризация, метилметакрилат, N,N-диметил-N-бензиламин, пероксид бензоила

Исследования в области регулирования радикальных реакций показали, что есть возможность снижения активности частиц радикальной природы, увеличения времени их жизни, и, как следствие, воздействия на их реакционную способность. При этом перспективным является, в основном, использование специальных веществ – добавок, которые за счет взаимодействия с инициатором и (или) с образующимся при распаде последнего радикалом формируют промежуточные частицы комплексной природы и, тем самым, меняют свойства радикала, в том числе его активность. В качестве таковых известны системы пероксиды – органические амины, причем присутствие последних позволяет существенно влиять не только на параметры распада пероксида, но и на дальнейшие превращения образующихся радикалов [1]. Более того, системы пероксиды – органические амины были рекомендованы для иницирования целого ряда радикальных реакций, в том числе полимеризации в массе ряда виниловых мономеров [2].

Взаимодействие органических аминов с пероксидами довольно хорошо изучено [1, 3]. Однако влияние их строения как на процесс генери-

рования радикалов, так и на стадии роста и обрыва цепей, практически не изучено. Нет данных о микроструктуре синтезируемого полимера, что важно для получения полимеров с предсказуемыми свойствами.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния на процесс полимеризации метилметакрилата (ММА) N,N-диметил-N-бензиламина (ДМБА), в состав молекулы которого входит бензильная группа, содержащая в α-положении к атому азота активный метиленовый водород, что существенно облегчает участие амина во взаимодействии с инициатором, в частности, пероксидом.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ММА дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию ММА с  $T_{кип} = 50^\circ\text{C}$ ,  $p = 125$  мм рт.ст.,  $n_D^{20} = 1.4130$ .

ПБ трехкратно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы;  $T_{пл} = 108^\circ\text{C}$  (с разложением) [4].

ДМБА использовали товарный (Фирма “Aldrich”).