

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестник ЛГУ, 1956, № 16, 5.
  2. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. механ. физики, 28, 97, 1958.
  3. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомолек. соед., 4, 455, 1962.
  4. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. И. Годунова, Т. В. Шереметьева, Высокомолек. соед., A9, 1682, 1967.
  5. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. И. Охриденко, Н. А. Михайлова, А. А. Батурина, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A15, 2570, 1973.
  6. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Е. П. Воробьева, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 198.
  7. W. Kuhn, H. Grun, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
  8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
  9. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
  10. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 115, 911, 1957.
- 

УДК 541.64 : 532.77

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТУДНЕОБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Мохамед Салама Мохамед, И. Я. Гуревич,  
А. А. Абрамзон*

Наличие сетчатых структур в студнях полимеров, определяющих их основные свойства, в настоящее время признается большинством исследователей [1—10]. Зубов, Журкина и Каргин [11] считают, что возникновение устойчивой сетчатой структуры сближает процесс студнеобразования со стеклованием жидкостей. Однако переход растворов высокомолекулярных соединений в студни сопровождается возникновением в системе высокоэластичных свойств, которые отличают студнеобразное состояние полимеров от жидкого и твердого агрегатных состояний. Качественно можно определять студень как двух или более компонентную систему, состоящую из растворителя и высокомолекулярного соединения, обладающую высокоэластическими свойствами и сохраняющую приданную ей форму. Используя для определения реологических свойств студней метод тангенциального смещения пластиинки по Вейлеру — Ребиндери [12], мы обнаружили, что именно модуль эластичности  $E_2$  характеризует студни в реологическом отношении, он отражает способность системы к возвращению

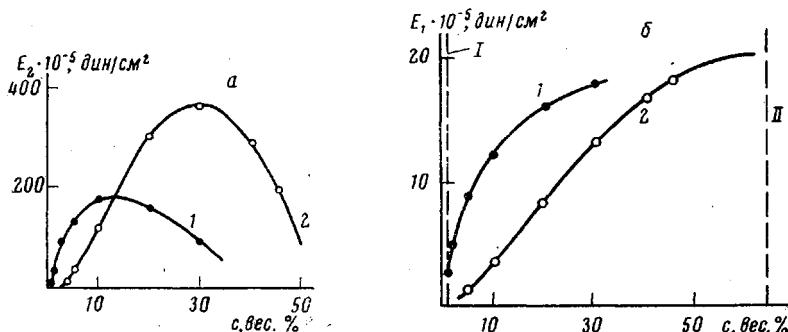


Рис. 1. Зависимость  $E_2$  (а) и  $E_1$  (б) от концентрации полимера  $c$  при 25° студней агар-агар в воде (1) и ацетилцеллюлозы в бензиловом спирте (2) (I — жидкость, II — твердое тело)

Таблица 1

**Зависимость минимальной концентрации студнеобразования  
от растворимости ацетилцеллулозы в различных  
растворителях при 25°**

Растворитель	Растворимость	$c_{\min}, \%$	$E_2 \cdot 10^{-5}, \text{дин}/\text{см}^2$
Бензиловый спирт	Набухание с последующим медленным растворением	2,5	1,042
Диоксан	Хорошая *	25	0,183
Ацетон	Хорошая	25	0,148
Уксусная кислота	Хорошая	25	0,155 0,038
Диметилформамид	Очень хорошая	35	Студень не образуется
Формамид	Плохая	—	Студень не образуется

\* Понятие хороший и плохой растворитель принято в литературе [1].

Таблица 2

**Зависимость студнеобразующих свойств полисахаридов  
от структуры полимеров при 25°**

Полисахарид	$c_{\min}, \%$	Реологические константы при $c_{\min}$		$\eta_1 \cdot 10^{-6}, \text{нз}$
		$E_2$	$E_1$	
		$10^{-5} \text{ дин}/\text{см}^2$		
Агар-агар	0,2	1,012	0,113	6,2
Метилцеллулоза	10	1,046	0,123	2,5
Пуллулан	3	0,177	0,118	6,8
Пектин	14	0,385	0,123	14,1
На-карбоксиметилцеллулоза	6	0,124	0,089	8,2
Альгиновая кислота	25	0,124	0,080	5,5

в исходное состояние после снятия деформирующей нагрузки. Значение модуля эластичности для высоковязких растворов  $\sim 10^3 \text{ дин}/\text{см}^2$ . Для студней  $> 10^4 \text{ дин}/\text{см}^2$  модуль упругости  $E_1$  и пластическая вязкость  $\eta_1$  не являются характерными показателями студней полимеров, так как в ряде случаев вязкие растворы высокомолекулярных соединений характеризуются одинаковыми со студнями показателями. Следовательно, под студнем можно понимать не любую систему с сетчатой структурой, а систему, обладающую определенными эластическими свойствами, так как сетчатая структура существует и в растворах полимеров и в твердом веществе. Переход растворов полимеров в студни, а также студней в твердые вещества и характеристики агрегатного состояния при этом мало изучены.

Целью данной работы является реологическое изучение студней полимеров и их отличие от жидкостей и твердых тел. До сего времени исследованы реологические переходы от жидкого агрегатного состояния к студнеобразному; практически не исследованы переходы от студнеобразного к твердому агрегатному состоянию. На рис. 1, а показана зависимость модуля эластичности  $E_2$  от концентрации полимеров в двух системах: агар-агар — вода и ацетилцеллулоза — бензиловый спирт при 25°. Из графика видно, что при повышении концентрации полимеров эластичность студней увеличивается до определенного максимального значения, после которого студни начинают терять эластичность, приближаясь к твердому агрегатному состоянию, модуль эластичности которого стремится к нулю. Следовательно, диаграмма студнеобразного состояния по модулю эластичности выглядит так, как показано на рис. 2.

В отличие от эластичности модуль упругости  $E_1$  и пластическая вязкость непрерывно увеличиваются с повышением концентрации полимеров (рис. 1, б). Это закономерно, так как модуль упругости максимальен у твердых тел. Полученные результаты еще раз доказывают, что отличительной характеристикой студня является именно модуль эластичности, так как твердые тела могут иметь также высокую упругость, а жидкости — высокую вязкость.

Следовательно, раствор полимера с эластичностью  $> 10^4$  дин/см<sup>2</sup> — студень. Раствор высокомолекулярного соединения с более низким значением эластичности может быть жидкостью или твердым телом. Студнеобразное состояние характеризуется взаимодействием растворителя с полимером. В табл. 1 показана зависимость минимальной концентрации студнеобразования от растворимости ацетилцеллюлозы в различных растворителях при 25°. Данные таблицы показывают, что студни ацетилцеллюлозы обладают различными реологическими показателями в зависимости от растворителя.

Проведенные до сего времени исследования не позволяют предсказать, основываясь только на химическом строении полимера, его студнеобразующие свойства, так как различные полисахариды с близкой по структуре молекулой образуют студни с резко отличающимися свойствами. Это видно при сравнении минимальной концентрации студнеобразования  $c_{\min}$  и реологических показателей  $E_2$ ,  $E_1$  и  $\eta_1$ , указанных в табл. 2. Очевидно, эти важные вопросы подлежат дальнейшему исследованию.

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

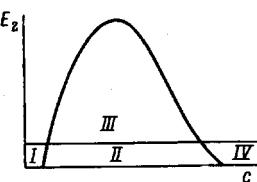


Рис. 2. Диаграмма студнеобразного состояния по модулю эластичности:  
I — жидкость, II — вязкий раствор, III — студень, IV — твердое тело

Поступила в редакцию  
12 VIII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Саратовский ун-т, 1959.
2. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
3. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
4. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, МГУ, 1960.
6. В. А. Чечлин, В. Н. Измайлова, В. П. Мерзлов, Высокомолек. соед., 5, 1929, 1963.
7. С. А. Гликман, Сб. Процессы гелеобразования, Саратовский ун-т, 1963, стр. 3.
8. John E. Eldridge, John Ferry, J. Phys. Chem., 58, 992, 1954.
9. В. М. Аверьянова, Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров, Саратовский ун-т, 1971.
10. Л. Е. Боброва, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 34, 6, 1972.
11. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 9, 367, 1947.
12. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 49, 354, 1945.