

Решение системы (4) имеет вид

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= A_{11}e^{-t/\tau_1} + A_{12}e^{-t/\tau_2} \\ \sigma_2 &= A_{21}e^{-t/\tau_1} + A_{22}e^{-t/\tau_2},\end{aligned}\quad (5)$$

где A_{ij} , τ_i определяются, как обычно, в ходе решения (4). Для частного случая $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$, $h_1 : h_2 : h_3 = 1 : 10 : 100$, $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 100 : 10 : 1$ получены зависимости плотности тока разрядки j и электретной разности потенциалов U_0 от времени в виде суммы двух экспонент

$$\begin{aligned}j &= -\sigma_0 \gamma / \varepsilon_0 \varepsilon (0,0882e^{-t/\tau_1} + 0,00683e^{-t/\tau_2}) \\ U_0 &= \sigma_0 h / \varepsilon_0 \varepsilon (99,2e^{-t/\tau_1} + 0,8e^{-t/\tau_2}),\end{aligned}\quad (6)$$

где

$$\tau_1 = \varepsilon_0 \varepsilon / 0,990 \gamma_1, \quad \tau_2 = \varepsilon_0 \varepsilon / 0,092 \gamma_1.$$

Согласно (6) величина U_0 спадает со временем более быстро, чем j , а направление тока разрядки соответствует движению носителей в приэлектродном слое. Это соответствует опытным данным, характеризующим разрядку электретов при плотном контакте с электродами.

Итак, уточнена роль электропроводности в процессе деполяризации пленочных полимерных электретов и предложена модель, описывающая основные закономерности процесса деполяризации.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
12 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.

УДК 541.64 : 532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ С ОБРАЩЕНИЕМ ФАЗ

Г. Л. Кирьянов, Р. М. Васенин, Б. Н. Динзбург

Известно [1], что большинство смесей полимеров представляют собой гетерогенные, термодинамически несовместимые системы. В зависимости от соотношения компонентов в них возможно обращение фаз, сопровождающееся изменением физических свойств. Реологические свойства бинарных систем исследованы в ряде работ [1, 2], в которых установлено, что изменение вязкости смеси происходит по экстремальной зависимости, причем отмечен эффект резкого падения вязкости в области обращения фаз.

Целью данной работы явилось изучение реологических свойств бинарных гетерогенных смесей олигомеров при различных соотношениях компонентов, включая область обращения фаз.

Физико-химические свойства ОЭА и ОБД*

Олигомер	Свойства			
	вязкость, пуазы	мол. вес	$T_c, ^\circ C$	содержание групп OH, %
ОЭА-2000	6,9 (60°)	2000	50	1,78
ОБД-2000	61,88 (25°)	2000	-79	1,74
ОБД-2500	86,40 (25°)	2500	-79	1,36
ОБД-3000	105,43 (25°)	3000	-79	1,10

* Образцы олигобутадиендиолов синтезированы во ВНИИСКе им. С. В. Лебедева.

В качестве объектов исследования использованы: серийный сложный полиэфир — олигоэтиленгликольдипицат (ОЭА) и олигобутадиендиолы (ОБД). В таблице приведены их основные свойства.

Вязкость в интервале 40—95° измеряли на ротационном вискозиметре «Viscotester VT-180» при скоростях вращения цилиндра v 187,5 (градиент скорости 168 $сек^{-1}$) и 4 \cdot 875 об./мин (градиент скорости 42 $сек^{-1}$). Структуру смесей изучали методом оптической микроскопии и измерением показателей преломления.

Установлено, что смеси указанных олигомеров являются гетерогенными системами. В области весовых соотношений ОБД : ОЭА $\sim 30 : 70$ происходит обращение фаз.

По данным оптической микроскопии и показателям преломления смесей в интервале весовых соотношений 0—70 дисперсной фазой является ОЭА, а в интервале 70—100 — ОБД. Частички дисперсной фазы ОЭА имеют сферическую форму и увеличиваются в размере по мере повышения количества ОЭА в смеси (рис. 1).

На рис. 2 показана зависимость вязкости от состава смесей ОЭА-2000 и ОБД-2500. Для смесей ОЭА-2000 с ОБД-2000 и ОБД-3000 получены аналогичные зависимости. Видно, что для обеих дисперсий по мере увели-

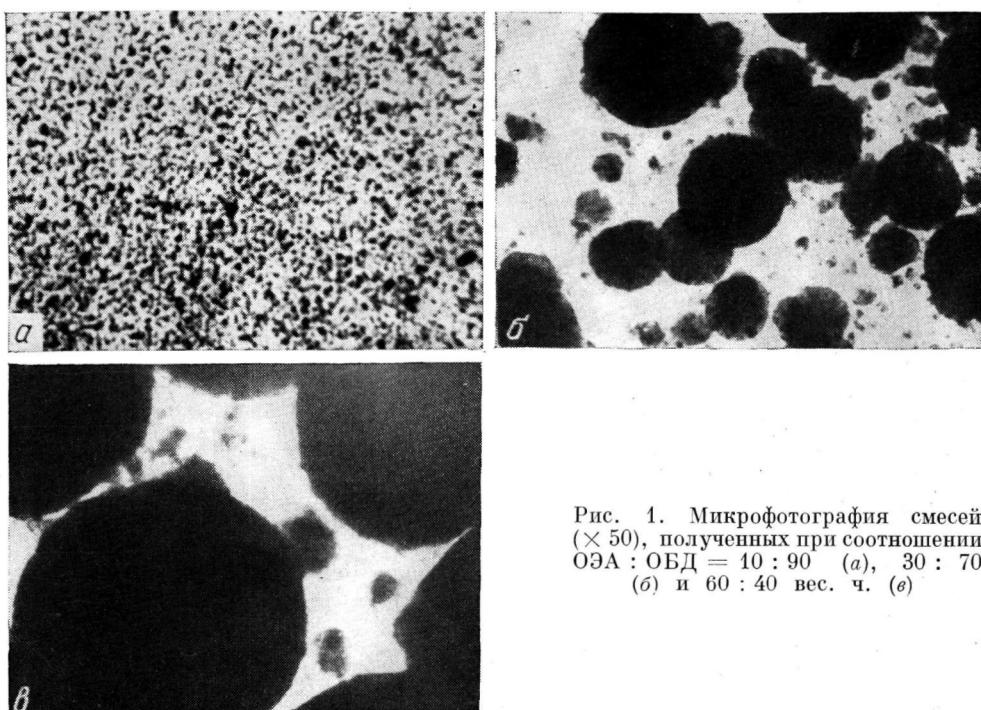


Рис. 1. Микрофотография смесей ($\times 50$), полученных при соотношении ОЭА : ОБД = 10 : 90 (a), 30 : 70 (б) и 60 : 40 вес. ч. (в)

чения весового содержания дисперсной фазы вязкость повышается при всех температурах и в области обращения фаз принимает максимальное значение. Увеличение молекулярной массы ОБД повышает вязкость всех смесей, включая область обращения фаз. Следует отметить, что в выбранном диапазоне температур и скоростей сдвига индивидуальные олигомеры ведут себя подобно ньютоновским жидкостям. Однако, как видно из рис. 2 (кривая 3), смеси этих олигомеров уже не являются ньютоновскими жидкостями.

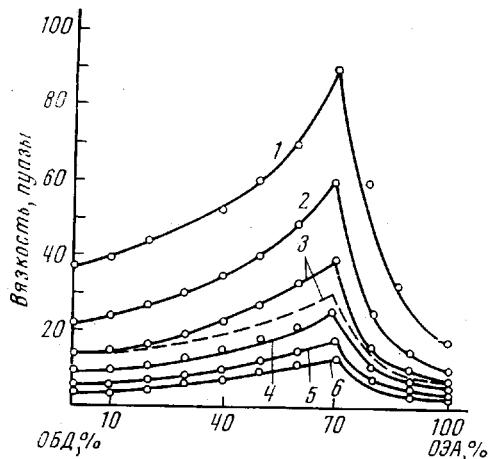


Рис. 2. Зависимость вязкости от состава бинарных смесей ОЭА — ОБД (2500)

1 — 40, 2 — 50, 3 — 60, 4 — 70, 5 — 80 и 6 — 90%; $\eta = 187,5$ (сплошные линии), $46,875$ об/мин (штриховая линия)

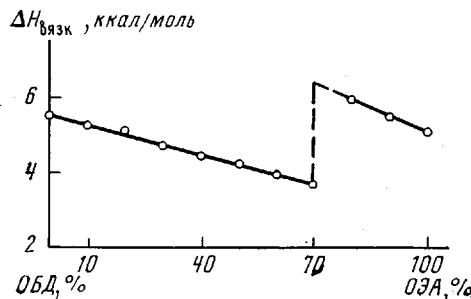


Рис. 3. Изменение теплоты активации вязкого течения в зависимости от состава смесей ОЭА — ОБД (2500)

Температурные зависимости вязкости всех исследованных смесей в координатах $\lg \eta = 1/T$ представляют собой прямые линии, по тангенсу угла наклона которых рассчитана теплота активации вязкого течения. Зависимость этой величины от состава системы представлена на рис. 3, из которой видно, что по мере увеличения содержания дисперсной фазы ОЭА в ОБД теплота активации уменьшается, а по мере увеличения дисперсной фазы ОБД в ОЭА — увеличивается.

Наблюдаемые изменения вязкости и теплоты активации в зависимости от состава изученных систем похожи на изменения аналогичных параметров в бинарных жидких системах в области критических температур расслоения [3, 4].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт пленочных материалов и
искусственной кожи

Поступила в редакцию
19 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, Сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974.
2. Г. С. Кангаров, Г. М. Бартенев, Каучук и резина, 1973, № 4, 17.
3. I. V. Sengers, Bunsenges Phys. Chem., 76, 234, 1972.
4. A. Stein. J. Chem. Phys., 57, 6164, 1972.