

ливо переходная зона шириной от 1 до 3 мкм проявляется в смеси ПВБ с ПЭВД (рис. 2, в), т. е. с ПЭ, имеющими наименьшую степень кристалличности (см. вклейку).

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
6 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Robertson, D. K. Paul, J. Appl. Polymer Sci., 17, 2579, 1973.
2. Э. Н. Нагуманова, Х. Г. Миндиляров, В. С. Ионкин, Химия и химич. технология, 16, 1568, 1973.
3. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Докл. АН СССР, 156, 1364, 1964.
4. С. С. Воюцкий, А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, Механика полимеров, 1966, 446.
5. А. Д. Яковлев, Н. З. Евтуков, Г. Т. Ткаченко, М. А. Мартынов, А. И. Марей, Высокомолек. соед., Б16, 878, 1974.
6. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 15.
7. Н. З. Евтуков, Диссертация, 1974.
8. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972, стр. 295.

УДК 532.77:541.64:539.2

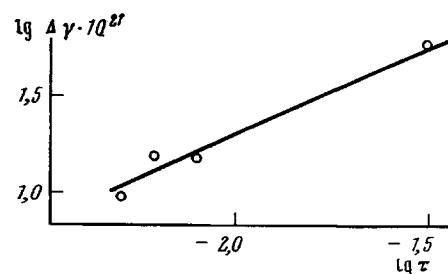
### К ВОПРОСУ О ФОРМЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*В. П. Будтов, Н. А. Домничева, А. Я. Сорокин*

В литературе имеется достаточно большое число работ, посвященных изучению структурообразования в растворах полимеров, в частности в растворах ПВС, однако до настоящего времени вопрос о форме частиц надмолекулярного порядка не решен. Так, например, в работах [1, 2] высказывается предположение, что надмолекулярные структуры в системе ПВС – вода имеют сферическую форму. На основании исследования

зависимости величины двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) от градиента скорости  $g$  установлено, что в водном растворе ПВС образуются анизодиаметрические частицы [3, 4].

Теоретический анализ временных зависимостей величины оптической анизотропии надмолекулярных структур  $\Delta\gamma$  и времени релаксации  $\tau$  показывает, что имеется прямая возможность определения формы частицы \*). Действительно, если рост частиц контролируется процессом на поверхности частица – раствор, то



Зависимость  $\Delta\gamma$  ( $\text{см}^3$ ) от  $\tau$  (сек.) для растворов ПВС в смеси вода – этиловый спирт. Данные приведены для интервала времени 1–17 суток

для вытянутых эллипсоидов ( $p > 10$ , где  $p = L/a$ ;  $L$  – максимальная ось эллипса,  $a$  – его поперечник)  $\tau \sim t^3$  и  $\Delta\gamma \sim t$  и для сплюснутых эллипсоидов ( $p < 0,1$ )  $\tau \sim t^3$  и  $\Delta\gamma \sim t^2$ . Для диффузионно-контролируемого роста частиц имеем: для вытянутых эллипсоидов  $\tau \sim t^{1,5}$  и  $\Delta\gamma \sim t^{0,5}$  и для сплюснутых  $\tau \sim t^{1,5}$  и  $\Delta\gamma \sim t$ . Анализируя совместно временные зависимости  $\Delta\gamma(t)$  и  $\tau(t)$ , получаем для удлиненных эллипсоидов  $\Delta\gamma \sim t^{1/3}$  и для сплюснутых

\* Величины  $\Delta\gamma$  и  $\tau$  надмолекулярных структур в растворе могут быть определены с помощью двойного лучепреломления в поле сдвиговых напряжений [5].

$\Delta\gamma \sim \tau^{\alpha}$ . Таким образом, изучая зависимость  $\Delta\gamma = f(\tau)$  при старении раствора, можно сделать вывод о форме анизодиаметрических частиц. Знание формы надмолекулярной частицы позволяет определить ее размеры, что представляет несомненный интерес как в научном плане, так и для прикладных задач.

На рисунке приведена соответствующая зависимость  $\Delta\gamma = f(\tau)$  для раствора ( $c=3$  г/дл) ПВС в смеси вода — этиловый спирт (1 : 1 по весу), содержащего 16% ацетатных групп, степень полимеризации — 230. Из полученных данных установлено, что  $\lg \Delta\gamma \sim 0,9 \lg \tau$ , что ближе к модели сплюснутого эллипсоида, нежели вытянутого. Более подробное обсуждение рассматриваемых здесь вопросов будет дано в последующих публикациях.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
8 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 2, Изд-во АН СССР, 1980, стр. 603.
2. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
3. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 196, 125, 1964.
4. В. П. Будтов, Н. А. Домничева, Н. В. Мейя, А. Я. Сорокин, Т. П. Толмачев, Высокомолек. соед., Б16, 159, 1974.
5. В. П. Будтов, Н. А. Домничева, Н. Е. Язвина, Коллоидн. ж., 35, 451, 1973.

УДК 541.64:542.954

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИАМИДОГИДРАЗИД — ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД

Л. В. Прозоров, Л. М. Бронштейн, Б. И. Жиздюк,  
В. И. Кленин, А. С. Чеголя

Полиамидогидразид (ПАГ) получают поликонденсацией гидразида *n*-амиnobензойной кислоты и дихлорангидрида терефталевой кислоты на границе раздела фаз или низкотемпературной поликонденсацией в растворе [1, 2]. Последняя предпочтительнее, так как позволяет получать более высокомолекулярный продукт и дает возможность использовать раствор полимера непосредственно для формирования волокна. Известно [3], что волокна из ПАГ класса Х-500 обладают высокими термостойкостью, прочностью и модулем.

В данной работе методами спектра мутности [4], вискозиметрии и оптической микроскопии исследовали структурообразование ПАГ в растворе DMAA при повышенных температурах.

Исследовали образцы полимера, синтезированные низкотемпературной поликонденсацией в растворе DMAA с характеристиками: растворы ПАГ в DMAA с  $c=5,65$  вес.% ( $M_v=4,76 \cdot 10^4$  и  $[\eta]=5,6$  дл/г) (ПАГ-1) и растворы ПАГ в DMAA с  $c=9,57$  вес.% ( $M_v=7,22 \cdot 10^4$  и  $[\eta]=8,7$  дл/г) (ПАГ-2). Образец ПАГ-2 нейтрализовали окисью этилена, ПАГ-1 не нейтрализовали. Величину  $[\eta]$  определяли в DMSO;  $M_v$  рассчитывали по формуле  $[\eta]=6,15 \cdot 10^5 \cdot M_v^{1,06}$  [5]. Спектры мутности снимали на спектрофотометре СФ-4А и высокотемпературном фотометре (ВТФ) [6]. В кювету сравнения помещали DMAA. Вязкость измеряли на реовискометре Хеппера. Микроскопическое исследование проводили на поляризационном микроскопе с фотографической приставкой ФМН-3.

При повышении температуры в растворах ПАГ фиксированных концентраций наблюдается структурообразование тем более интенсивное, чем выше температура, а при охлаждении до комнатной температуры растворы вновь становятся прозрачными.