

Рис. 3

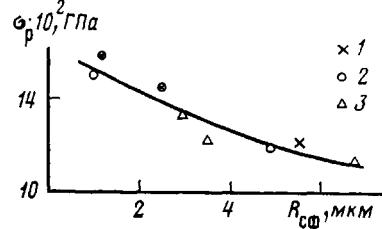


Рис. 4

Рис. 3. Изменение радиуса сферулитов пленок ПЭВП с различной ММ, отверженных по первому (1), второму (2) и третьему режимам (3)

Рис. 4. Зависимости σ_p пленок ПЭВП от радиуса сферулитов при получении образцов по первому (1), второму (2) и третьему режимам (3)

вают существенное влияние как на процесс ориентационной вытяжки, проводимой с целью упрочнения полимеров, так и на механические свойства конечного ориентированного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мясникова Л. П.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1971.
2. *Марихин В. А., Мясникова Л. П., Тухватулина М. Ш.* Механика полимеров, 1972, № 6, с. 963.
3. *Соголоев Т. И.* Механика полимеров, 1965, № 1, с. 5.
4. *Adolphy K., Marichin V. A., Mjasnikova L. P.* Plaste und Kautschuk, 1974, B. 21, № 12, S. 902.
5. *Capaccio G., Crompton T. A., Ward J. M.* Polymer Engng Sci., 1978, v. 18, № 6, p. 533.
6. *Ганн Л. А.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1983.
7. *Будтоев В. П., Пономарева Е. Л., Белляев В. М.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2152.
8. *Mandelkern L. B.* Faraday Disc., 1979, № 68, p. 310.
9. *Джейл Ф. Х.* Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 489.
10. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, с. 296.
11. *Glotin M., Mandelkern L.* Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1394.
12. *Будтоев В. П., Терентьева Л. М., Виноградов Е. А.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 368.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
19.I.1984

УДК 541.64:532.135:547.458.82

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

**Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Куценко Л. И.,
Панов Ю. Н., Френкель С. Я.**

В последние годы уделяется большое внимание исследованию полимерных систем, способных проявлять в растворах (или расплавах) жидкокристаллический порядок, поскольку сформованные из таких растворов волокна обладают высокими значениями разрывной прочности и модуля упругости, достижимыми при сравнительно небольших вытяжках. Одним из первых исследований в этой области было выполненное на ароматических полиамидах — представителях жесткоцепных полимеров. [1]. Однако больший интерес представляют поиски условий реализации жидкокристаллического состояния (ЖКС) полимеров с ограниченной жесткостью цепей, например производных целлюзы [2—4], поскольку запасы сырья для их воспроизводства неограничены.

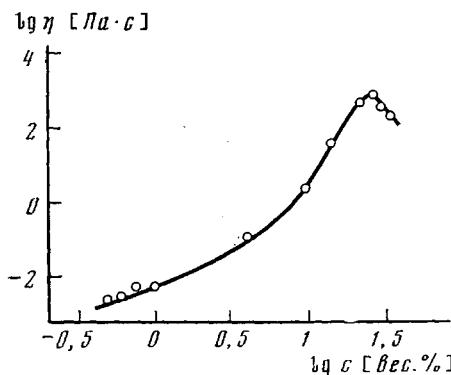


Рис. 1

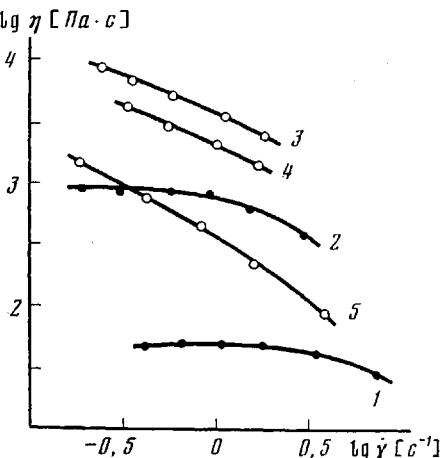


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости для растворов ЦЭЦ в ДМФА при 25° и предельно малых значениях скорости сдвига

Рис. 2. Градиентные зависимости вязкости растворов ЦЭЦ в ДМФА при 25°. Концентрация 17,5 (1), 28,5 (2), 35,0 (3), 37,5 (4), 40,0 вес. % (5)

Одним из чувствительных методов обнаружения ЖКС является реологический метод, с помощью которого было, например, установлено, что поведение растворов диацетата целлюлозы в трифтторуксусной кислоте [4] аналогично наблюдаемому для жесткоцепных полиамидов [1]. В свете этого перспективно изучение поведения и других эфиров целлюлозы в растворенном состоянии, в частности цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) в ДМФА. Ранее было известно, что этим растворам присущее проявление анизотропии оптических свойств, характерной для ЖКС [5].

Объектом исследования выбрали ЦЭЦ со степенью замещения 2,6, степенью полимеризации 300 и длиной статистического сегмента 300 Å [6].

ДМФА марки х.ч. очищали перегонкой в вакууме.

Вязкость концентрированных растворов (5–40 вес. %) измеряли на ротационном вискозиметре «Реостест-2» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр и на реогониометре ПИРСП [7] с рабочим узлом конус-плоскость. Вязкость разбавленных растворов (1–4 вес. %) оценивали на вискозиметре Уббелоде. Исследования выполняли в интервале температур от 25 до 80°.

В области концентраций до 30 вес. % (рис. 1) при 25° (и выше) растворы ЦЭЦ в ДМФА ведут себя как обычные изотропные системы [8]. До концентрации 3 вес. % ньютоновская вязкость пропорциональна первой степени концентрации c , а при более высоких концентрациях, но до возникновения ЖКС – c^5 . Наблюдаемый эффект изменения концентрационной зависимости вязкости обусловливается возникновением обычной сетки переплетений макромолекул [9]. Кривые течения растворов характеризуются четко выраженной ньютоновской областью (рис. 2). При 40–80°, когда ЖКС оказывается расплавленным, температурные зависимости вязкости 40%-ных растворов ЦЭЦ в ДМФА в аррениусовых координатах имеют вид прямых линий. Достигая критической точки существования ЖКС (~40°), вязкость растворов проходит через максимум и далее начинает убывать с понижением температуры (рис. 3). При этом ход кривых гораздо сильнее зависит от градиента скорости.

В области концентраций выше 30 вес. % (при 25°) характер кривых течения в рассматриваемой области градиентов скорости изменяется, а именно исчезает область, соответствующая ньютоновскому течению (рис. 2). Более того, рост концентрации приводит не к повышению, а к понижению величины вязкости (при заданном градиенте скорости). Критическая концентрация, соответствующая максимуму на зависимости вязкости от концентрации (рис. 1), может быть принята за концентрацию, при которой в растворе образуется ЖКС. В этих условиях при течении

начинают конкурировать два процесса [4]: сдвиговая упорядоченность образовавшихся доменов и дальнейшая упаковка цепей в домены. Когда второй процесс оказывается доминирующим, происходит новое нарастание вязкости с концентрацией. К сожалению, для растворов ЦЭЦ в ДМФА это наблюдать не удалось, поскольку при концентрациях выше 40 вес. %, когда система переходит в студнеобразное состояние, очень длительное время не достигается режим установившегося течения.

Весьма чувствительной к возникновению в растворе анизотропной фазы является величина показателя степени в соотношении между напряжением сдвига τ и градиентом скорости $\dot{\gamma}$ [4] ($\tau = K\dot{\gamma}^m$). Оказывается, что при возникновении анизотропной фазы этот параметр резко изменяется от 1 до 0,5 (в исследованной области концентраций).

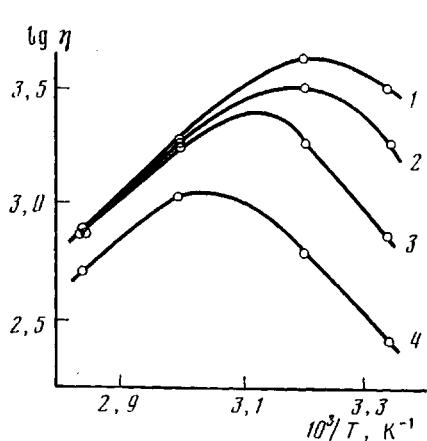


Рис. 3

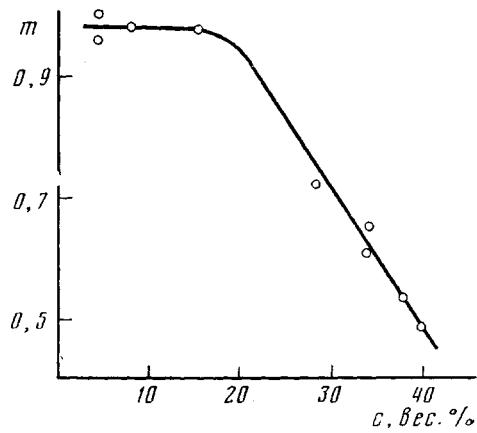


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости вязкости для растворов ЦЭЦ в ДМФА при концентрации 40 вес. %. Градиенты скорости 0,17 (1), 0,33 (2), 1,0 (3), 1,8 с^{-1} (4)

Рис. 4. Концентрационная зависимость индекса течения для растворов ЦЭЦ в ДМФА при 25°

Сопоставление полученных экспериментальных данных по концентрационным и температурным зависимостям вязкости и индекса течения с ранее известными [1, 9] позволяет заключить, что в растворах ЦЭЦ в ДМФА при достижении критической концентрации и ниже критической температуры образуется ЖКС [4]. Индивидуальность системы (относительно других эфиров целлюлозы) проявляется в конкретных значениях температур и концентраций, при которых реализуется ЖКС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П., Королькова О. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Семенова О. Б. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 169.
2. Seurin M. J., Bosch A., Sixou P. Polymer Bull., 1983, v. 9, p. 450.
3. Aharoni F. H. Molec. Cryst. and Liquid Cryst., 1980, v. 56, № 7, p. 237.
4. Dayan S., Gilli J. M., Sixou P. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 4, p. 1527.
5. Волкова Л. А., Куценко Л. И., Мельцер Ю. А., Бресткин Ю. В. В кн.: Тез. докл. XX науч. конференции ИВС АН СССР. Л.: ИВС АН СССР, 1983, с. 106.
6. Лавренко П. Н., Андреева Л. Н., Машошин А. И., Окатова О. В., Микрюкова О. И., Цветков В. Н. В кн.: Тез. докл. XX науч. конф. ИВС АН СССР. Л.: ИВС АН СССР, 1983, с. 47.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулапов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 20, № 1, с. 226.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
9. Papkov S. P., Kulichikhin V. G., Kalmykova V. D., Malkin A. Ya. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 10, p. 1753.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23.I.1984