

## ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
2. Zimm B. H. J. Chem. Phys., 1946, v. 14, № 3, p. 146.
3. Flory P. J. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 10, p. 1347.
4. Flory P. J., Kirgbaum W. R. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 8, p. 1086.
5. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672 p.
6. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper Row, 1971. 419 p.
7. Халатур П. Г., Хохлов А. Р. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1357.
8. Grosberg A. Yu., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. Macromolec. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, № 10, p. 709.
9. Халатур П. Г., Папулов Ю. Г. «Машинный эксперимент» в конформационном анализе полимеров. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1982. 88 с.
10. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 533.
11. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2549.
12. Okamoto H., Beileman A. J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 47, № 3, p. 955.
13. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2687.
14. Koayata R. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 1, p. 247.
15. Химмельбау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
16. Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 725.
17. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
18. Khokhlov A. R. J. physique, 1977, v. 38, № 7, p. 845.
19. Chermin H. A. C., Kennedy J. W. Macromolecules, 1972, v. 5, № 5, p. 655.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VIII.1984

УДК 541.64:536.7

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ВОДА — ХЛОРИСТЫЙ НАТРИЙ В РАЗНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ

Киреева Н. К., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н.,  
Камский Р. А.

Старение растворов ПВС существенно затрудняет использование композиций, полученных на их основе. Поэтому одно из основных, предъявляемых к водным растворам ПВС требований — устойчивость в течение длительного времени [1]. Ранее [2, 3] показана возможность получения стабильных электропроводящих композиций, представляющих собой структурированные водно-солевые растворы ПВС. Ниже приводятся данные о фазовом равновесии в системе ПВС —  $H_2O$  — NaCl и основных закономерностях реологического поведения этих систем в процессе хранения в широком интервале температур и концентраций полимера.

Исследовали водно-солевые растворы ПВС марки 7/2 (ГОСТ 10779-69) с содержанием ацетатных групп 1,6% и  $M=6.0 \cdot 10^4$ . Приготовление растворов и измерение их вязкостно-эластических характеристик на приборах Шведова и реовискометре Гешлера осуществляли, как это описано в работе [3]. Кривую фазового равновесия растворов ПВС получали путем фотоколориметрического контроля с автоматической регистрацией изменения мутности в режиме постоянного нагревания. Скорость повышения температуры 0,3 град/мин выбирали меньшей, чем скорость изменения фазового состояния, что обеспечивало равновесие системы.

На рис. 1, а приведена концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$  растворов ПВС, содержащих 15% NaCl от веса полимера. В диапазоне концентраций ПВС < 20% зависимость  $lg \eta_0(lg c)$  криволинейна. При этом отдельные участки кривой можно аппроксимировать прямыми линиями. Середины участков, соединяющие прямолинейные области, приняты нами за критические концентрации  $c_{kp}$ , и

$c_{kp_2}$ , при переходе через которые, как будет показано ниже, качественно изменяется реологическое поведение растворов при хранении. В связи с этим для детального исследования процесса старения указанных систем изучаемый интервал концентраций с полимера разбит на 3 области:  $c < c_{kp_1}$  (I),  $c_{kp_1} < c < c_{kp_2}$  (II) и  $c > c_{kp_2}$  (III).

При  $c < 3\%$  ПВС (область I) вязкость  $\eta_0$  растворов не зависит от содержания соли и длительности хранения растворов. Экспериментально показано, что  $\eta$  в интервале напряжения сдвига  $\tau$   $(1-4) \cdot 10^3$  Па не изменяется и составляет для 0,5, 1 и 2% водно-солевых растворов соответственно 1,3; 1,8 и  $3,4 \cdot 10^{-3}$  Па·с. В области II время хранения, а также увеличение концентрации NaCl приводят к незначительному увеличению

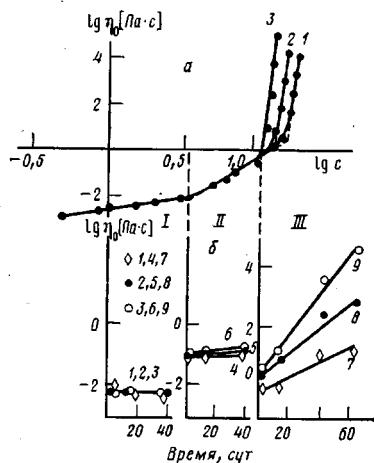


Рис. 1

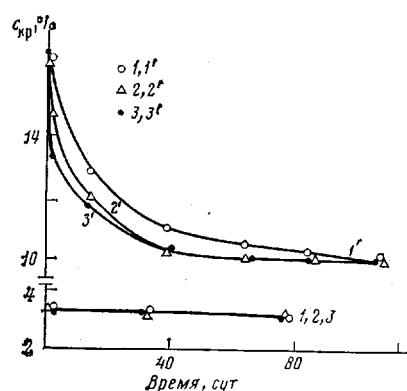


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$  растворов ПВС, содержащих 15 вес.% NaCl, от веса ПВС при длительности старения 1 (1), 13 (2) и 40 сут (3) (а), а также зависимости  $\eta_0$  3 (1-3), 8 (4-6) и 12%-ных водно-солевых растворов ПВС (7-9) от длительности их хранения (б) при содержании в растворе NaCl 0 (1, 4, 7), 15 (2, 5, 8) и 25 вес.% (3, 6, 9); 25°

Рис. 2. Зависимости  $c_{kp_1}$  (1-3) и  $c_{kp_2}$  (1'-3') от длительности хранения водно-солевых растворов ПВС. Содержание NaCl от веса ПВС 0 (1, 1'), 15 (2, 2'), 25% (3, 3'); 25°

$\eta_0$  систем. При этом начинает проявляться эффект неильтоновского течения. Например, в указанном выше интервале напряжений  $\eta$  8%-ного водно-солевого раствора уменьшается с 0,13 до 0,1 Па·с. Старение этих растворов не сопровождается появлением высокоэластических деформаций. В области III наблюдается быстрое старение растворов, что выражается в резком увеличении  $\eta_0$  со временем, причем скорость нарастания последней тем выше, чем больше концентрация NaCl в растворе. Сказанное подтверждает рис. 1, б, где приведены временные зависимости  $\eta_0$  водно-солевых растворов ПВС, содержащих различное количество полимера и соли. Для растворов с  $c > c_{kp_2}$  характерна резко выраженная аномалия вязкости, которая в исследуемом интервале  $\tau$  усиливается со временем. Кроме того, как показано ранее [3], при деформировании систем в этом случае развивается не только течение, но и обратимые высокоэластические деформации, доля которых растет по мере старения системы.

Влияние продолжительности хранения растворов на величины критических концентраций показано на рис. 2. В отличие от  $c_{kp_1}$ , которая остается постоянной в исследуемом временном интервале,  $c_{kp_2}$  до некоторого времени, зависящего от содержания NaCl в растворе, уменьшается,

а затем достигает равновесного значения и в дальнейшем не изменяется. Особое внимание следует обратить на тот факт, что  $c_{kp_1}$  и  $c_{kp_2}$  (равновесная) не зависят от содержания NaCl в растворе. Введение NaCl оказывает влияние лишь на скорость достижения равновесного состояния. Однаковые значения  $c_{kp_2}$  для систем ПВС – H<sub>2</sub>O и ПВС – H<sub>2</sub>O – NaCl свидетельствуют, очевидно, о том, что NaCl не вызывает изменения общего количества межмолекулярных связей, ответственных за формирование сетки в растворе, а способствует лишь их более быстрому образованию. Последнее является отличительной особенностью рассматриваемой системы.

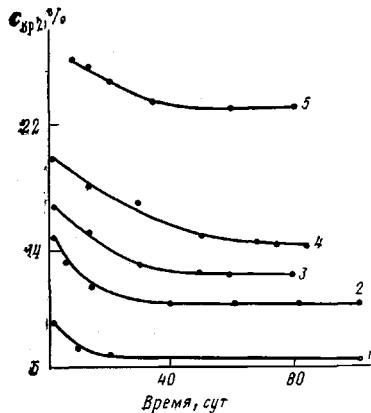


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости  $c_{kp_2}$  от длительности хранения растворов при 10 (1), 25 (2), 40 (3), 55 (4) и 70° (5)

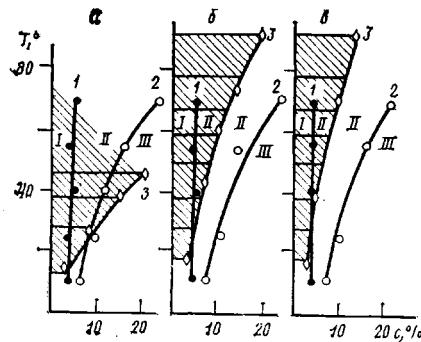


Рис. 4

Рис. 4. Диаграммы структурно-реологических состояний (1, 2) и фазового состояния (3) системы ПВС – H<sub>2</sub>O – NaCl. Содержание NaCl от веса ПВС 0 (а), 15 (б), 25% (в)

Другой важный фактор, влияющий на реологические свойства растворов, – температура. При увеличении температуры наблюдается смещение зависимости  $\lg \eta_0 / (\lg c)$  в сторону больших концентраций полимера. В интервале 10–70°  $c_{kp_1}$  увеличивается с 3 до 5%, а  $c_{kp_2}$  с 6 до 23%, т. е. нагревание растворов вызывает расширение области II. Из рис. 3, на котором представлена кинетика изменения  $c_{kp_2}$  при разных температурах, следует, что чем выше температура хранения растворов, тем больше равновесное значение  $c_{kp_2}$ . По-видимому, при повышении температуры уменьшается общее количество связей между макромолекулами ПВС, и образование пространственной флюктуационной сетки происходит при более высокой концентрации полимера в растворе.

Существование двух  $c_{kp}$  и их зависимость от температуры позволили построить диаграмму структурно-реологических состояний (рис. 4). На этой диаграмме цифрой 1 обозначена кривая, отражающая температурную зависимость  $c_{kp_1}$ , а цифрой 2 – обозначена температурная зависимость равновесной  $c_{kp_2}$ . Указанные кривые делят всю площадь на области I–III, соответствующие областям на рис. 1. Полученная диаграмма структурно-реологических состояний может быть интерпретирована следующим образом. В области I растворы представляют собой ньютоныкие жидкости, в которых практически отсутствует взаимодействие между макромолекулами, находящимися в виде клубков. По мере увеличения концентрации ПВС в результате накопления и сближения полимерных клубков в области II, заключенной между кривыми 1 и 2, происходит агрегация макромолекул, приводящая к появлению возможности неньютоновского течения. Для растворов, находящихся в области III, характер

но образование пространственной сетки, охватывающей весь объем раствора и являющейся причиной возникновения в системе нового свойства — высокоэластичности. По особенностям реологического поведения растворов в выделенных диапазонах концентрации области I—III целесообразно называть соответственно вязко-ニュтонаическим, структурно-вязким и высокоэластическим состояниями [4]. Высказанные соображения соответствуют представлениям, описанным в [5].

Диаграмма фазового состояния системы ПВС —  $H_2O$  —  $NaCl$ , участок которой приведен на рис. 4 (кривая 3), типична для систем с верхней критической температурой смешения. Кривая фазового перехода отделяет область однофазного, термодинамически устойчивого раствора (заштрихованная область) от термодинамически неустойчивого состояния. Увеличение содержания  $NaCl$  в системе приводит к значительному расширению области неустойчивого состояния растворов ПВС (область под кривой 3). Стабильные водные растворы ПВС могут находиться во всех трех областях, метастабильные — в областях II и III (рис. 4, а). Устойчивые водно-солевые растворы ПВС находятся в областях I и II, а метастабильные — в области II (рис. 4, б, в). Лабильные (неустойчивые) с точки зрения термодинамических и реологических свойств системы принадлежат только области III.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Будтов В. П., Домничева Н. Л., Трапезникова Т. В., Еженкова Л. Л., Розенберг М. Э. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1210.
2. Киреева Н. К., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 122.
3. Киреева Н. К., Семчиков Ю. Д. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1982, с. 74.
4. Сметанина И. Е. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дзержинск: Научно-исследовательский институт полимеров им. В. А. Каргина, 1983. 25 с.
5. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 145 с.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
15.VIII.1984

УДК 541.64:539.2

## ИЗУЧЕНИЕ ДИЛАТОНОВ В ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ

Галь А. Э., Веттегрен В. И., Перепелкин К. Е.

Согласно современным представлениям [1], «перенапряженные» связи играют фундаментальную роль в атомном механизме разрушения полимерных материалов. Спектральные оценки показывают, что величины удлинения таких связей близки к теоретическим разрывным деформациям, поэтому в нагруженном теле они разрываются в первую очередь, инициируя развитие процесса разрушения. До недавнего времени предполагали, что единственная причина образования таких связей — неоднородность распределения механического напряжения, обусловленная несовершенством структуры полимеров [1—3]. Однако недавно было обнаружено, что перенапряженные связи существуют в приповерхностном слое даже у ненагруженных полимеров [4]. Исследование природы таких связей [4] позволило заключить, что они расположены внутри мощных отри-