

чины $\sigma \geq 10^{11}$ (Ом·см) $^{-1}$ более чем на 5 порядков выше, чем у лучших металлов с нормальным типом проводимости.

Полученная выше оценка нижней границы T_c для окисленного ПП делает практически безнадежной попытку доказательства истинной сверхпроводимости этого полимера с помощью эффекта Мейснера, так как при $T > 700$ К полимер разлагается за доли секунды. Поэтому следует искаать лишь такие экспериментальные доказательства, которые не требуют испытаний при слишком высоких температурах.

К числу таких доказательств, полученных в настоящее время, относятся: нетипичная для металлов в нормальном состоянии, крайне высокая σ каналов ПП; характерное только для сверхпроводников явление скачкообразного разрушения этого состояния критическим током; разрушающий магнитным полем диамагнетизм ПП [1, 2, 6], который настолько силен, что может вызываться только незатухающим током в колышах макроскопических размеров. Экспериментальная оценка времени затухания тока $t > 10^3$ с приводит к $\sigma > 10^{21}$ (Ом·см) $^{-1}$ независимо от геометрии проводящих каналов в ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. М., 1988. 45 с.– Деп. в ВИНТИ 23.03.88, № 2381-В88.
2. Ениколопян Н. С., Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
3. Смирнова С. Г., Шклярова Е. И., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 667.
4. Архангородский В. М., Гук Е. Г., Ельяшевич А. М., Ионов А. Н., Тучкевич В. М., Шлиман И. С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 3. С. 634.
5. Ениколопян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Григоров Л. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
6. Смирнова С. Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1989.

Институт синтетических
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
10.01.90

УДК 541.64 : 539.3 : 547.458.82

© 1990 г. Г. А. Будницкий, В. А. Бакунов, Л. Ф. Майборода,
Э. М. Уранская, В. Н. Худайбердыев, У. Б. Худаяров

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Представлены результаты исследования динамической сдвиговой вязкости в диапазоне частот от $\sim 10^{-4}$ Гц до 150 МГц и термических характеристик 11 растворов диацетата целлюлозы в ДМАА в интервале температур 280–700 К. Анализ полученных данных показал, что обнаруженная область релаксации динамической сдвиговой и объемной вязкости обусловлена превращениями зацеплений макромолекул, а аномалии при концентрациях ≥ 24 вес.% полимера, вероятно, вызваны наличием мезоморфных образований.

Знание акустических свойств растворов полимеров, полученных в возможном широком диапазоне частот и интервале температур, позволяет получить информацию о строении макромолекул, характере их теплового движения, молекулярного взаимодействия [1–3]. При этом акустический метод является к настоящему времени пока единственным, позволяющим выявить объемные характеристики молекулярных процессов.

Интерес к исследованию строения целлюлозы и ее производных обусловлен, с одной стороны, практическими задачами получения упрочнен-

ных волокон и пленок, с другой — возможностью изучения особенностей образования мезофаз [4–7].

Учитывая это, проведены исследования динамической сдвиговой вязкости η_s растворов диацетата целлюлозы (ДАЦ) с $M=4,5 \cdot 10^4$ в ДМАА с концентрациями $c=15,2; 16,0; 19,7; 20,0; 24,0; 26,4; 29,0; 30,3; 33,0; 37,0$ и $38,3$ вес. % полимера (в дальнейшем для краткости будем использовать c без указания размерности).

Величину η_s измеряли в диапазоне частот f от 10^{-4} до 10 Гц на ротационном вискозиметре с цилиндрической и конусной насадками, а для $f=10-150$ МГц, используя методику с наклонным падением сдвиговых волн на границу раздела твердое тело — жидкость. Принцип действия созданной установки подробно описан в работе [8]. Средняя относительная суммарная погрешность определения η_s составляет $\sim 6\%$. Кроме того, для исследованных жидких систем измеряли плотность ρ_{277} , коэффициент статической сдвиговой вязкости η_{s0} (η_s при $f \rightarrow 0$) с погрешностью $\sim 0,02$ и $\sim 3\%$. Температурный интервал составлял $280-400$ К.

Экспериментальные значения η_{s0} и ρ_{277} с добавлением ДАЦ в ДМАА возрастают. Подобное изменение наблюдается и для отдельного раствора ДАЦ с уменьшением T . Используя представления работ [1, 9] рассчитали свободную энталпию $\Delta\Phi_\eta^\neq$, энталпию ΔH_η^\neq и энтропию ΔS_η^\neq активации вязкого течения. В частности, для ДМАА $\Delta H_\eta^\neq=10,2$; для $c=16$ $\Delta H_\eta^\neq=29$ и при $c=38,3$ $\Delta H_\eta^\neq=31$ кДж/моль. Отметим, что обнаруженная аномалия в изменении термодинамических характеристик для $c \approx 26$ свидетельствует о существовании специфических структурных состояний растворов вследствие взаимодействия макромолекул и растворителя.

Измерение η_s в диапазоне частот f от 10^{-4} до $1,5 \cdot 10^8$ Гц в растворах ДАЦ показывает наличие релаксационного процесса (рис. 1), тогда как в ДМАА релаксация отсутствует. Частотная зависимость η_s в пределах погрешности эксперимента следует уравнению феноменологической релаксационной теории [1–3]

$$\eta_s = \sum_{i \geq 1} \frac{\eta_{si}}{1 + \omega^2 \tau_{si}^{-2}} + \eta_{s\infty}, \quad (1)$$

где η_{si} и τ_{si} — постоянная и время релаксации i -й области сдвиговой релаксации; $\eta_{s\infty}$ — высокочастотный предел η_s ; $\omega = 2\pi f$. При одной температуре с ростом с величины η_{s1} , τ_{s1} и $\eta_{s\infty}$ в целом увеличиваются. Для отдельной двухкомпонентной системы с повышением T эти характеристики либо мало меняются, либо уменьшаются. Подчеркнем, что термодинамические параметры при $c \approx 24$ имеют аномалию, подобно тому, как определено по данным о распространении продольных акустических волн в работе [7]. Например, для $c=16$ $\Delta H_{s1}^\neq=0,5$, для $c=24$ $\Delta H_{s1}^\neq=27$ и для $c=37$ $\Delta H_{s1}^\neq=16$ кДж/моль.

Полученные данные для растворов ДАЦ, их изменение в зависимости от температуры и концентрации анализировали, используя теоретическое представление модели гауссовых субцепей [10]. С учетом выводов этой модели о природе акустической релаксации можно заключить, что область акустической дисперсии с τ_{s1} , проявляющаяся в релаксации сдвиговой и объемной η_v вязкости ($\eta_v=4/3(\eta_e-\eta_s)$, где η_e — эффективная вязкость [2]), обусловлена изменением числа зацеплений макромолекул. Оценили также некоторые молекулярные параметры, характеризующие жесткость и подвижность макромолекул ДАЦ. В частности, длину подвижных зацеплений l_i определяли из соотношения [10]

$$l_i = \sqrt[3]{\frac{4kT\tau_{s\min}}{\pi\eta_{s0}}}, \quad (2)$$

где η_{s0} — вязкость растворителя, $\tau_{s\min}$ — минимальное значение τ_{s1} . Рас-

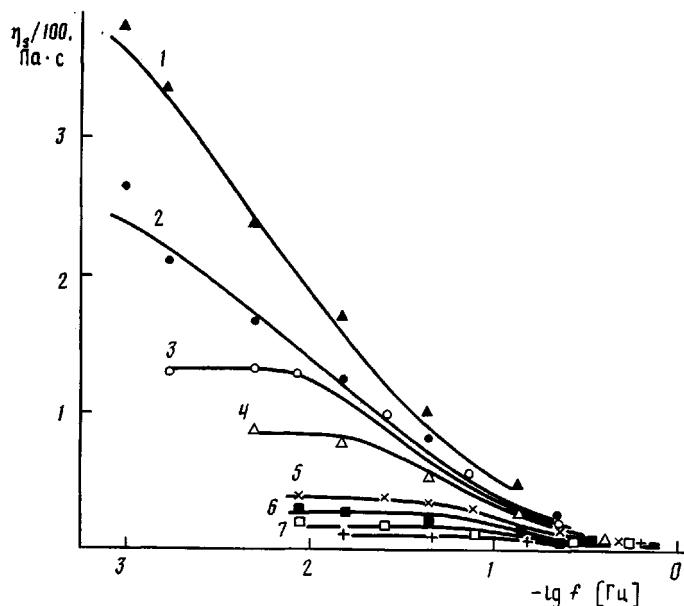


Рис. 1. Частотная зависимость величины η_s для раствора ДАЦ с $c=24$ при 283 (1), 293 (2), 303 (3), 313 (4), 323 (5), 333 (6), 343 (7) и 353 К (8)

чет по формуле (2) дает верхнюю границу величины. Следовательно, в нашем случае для зацеплений макромолекул исследованных растворов $l_i \leq 8 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.

Если принять приведенные положения, то аномалии при $c \geq 24$ в изменении отмеченных величин, вероятно, обусловлены упорядочением структуры растворов. При этом макромолекулы находятся в таком окружении, когда движения их образований, а также, как было показано в работе [7], участков молекул размером $\sim 40 \text{ \AA}$ и взаимодействие с растворителем осуществляется по иному механизму, чем при $c < 24$. Иначе говоря, начиная с $c \sim 24$, по-видимому, формируются микрогетерофазные образования, флуктуации которых приводят к немонотонным изменениям исследованных характеристик. Отметим, что в работе [6] при $\sim 294 \text{ K}$ для растворов ДАЦ в ДМАА с $M = (3,8-15,8) \cdot 10^4$ показано наличие мезофазных образований. В частности, с помощью оптических наблюдений при проведении центрифугирования в течение $\sim 100 \text{ ч}$ зафиксированы мезоморфные образования для $c \approx 40-48$. С учетом этого можно предположить, что для $24 \leq c \leq 40$ растворы ДАЦ в ДМАА, в которых присутствуют микрогетерогенные включения, находятся в изотропной фазе, т. е. существуют изотропная фаза с мезофазными образованиями. Эта область концентраций растворов предшествует жидкокристаллическому состоянию.

Данная интерпретация подтверждается проведенными измерениями термических параметров, осуществленных методом ДТА на дериватографе $Q=1000$ как для ДМАА, так и для растворов ДАЦ 11 концентраций. Для иллюстрации характерных изменений термических кривых на рис. 2 представлены зависимости потерь в весе (ТГ), скорости изменения веса (ДТГ) и изменения теплоемкости (ДТА) для раствора с $c=19,7$. В основном начало ТГ ($\sim 313 \text{ K}$) обусловлено нарастающим выделением ДМАА из растворов, а экстремумы в ДТГ и ДТА ($\sim 438 \text{ K}$) – физическими превращениями, вызванными испарением ДМАА и полимеризацией ДАЦ.

Полученные температурные и концентрационные зависимости с учетом рекомендаций и возможностей данного метода [11] показывают, что

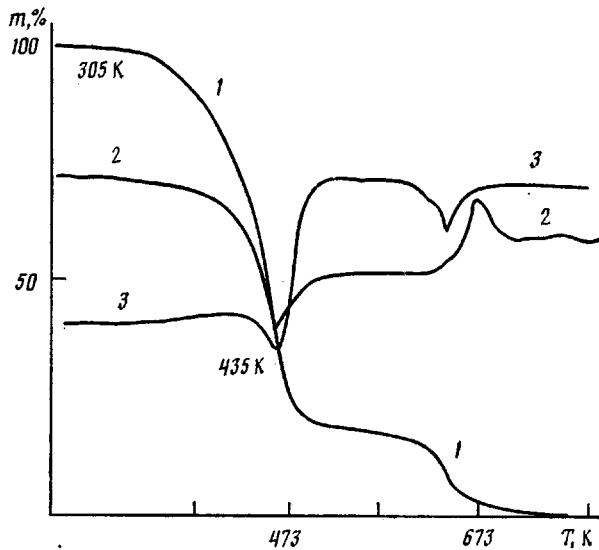


Рис. 2. Термические кривые для раствора ДАЦ с $c=19,7$. Скорость нагревания 10 К/мин. 1 – термогравиметрия, 2 – дифференциальная термогравиметрия, 3 – дифференциальный-термический анализ

молекулярная структура растворов начинает значительно изменяться для $c>20$. В частности, увеличивается энталпия эндотермического эффекта. При этом отклонение от монотонного концентрационного изменения температуры как начала ТГ, так и экстремума в ДТГ и ДТА происходит при исследованных концентрациях для $c=26,1$ и 33. Например, наименьшие значения соответствуют $c=33$ и температура начала ТГ составляет 301 К, а в эндотермическом процессе наблюдается максимум при 420 К. Это свидетельствует о том, что с ростом концентрации полимера наряду с перераспределением межмолекулярного взаимодействия с растворителем (увеличивается вероятность межмолекулярных контактов макромолекул) происходит упорядочение структуры раствора. Причем в силу пространственной геометрии молекул ДАЦ и наличия в них групп О–Н и С=О, вероятно, постепенно и в то же время поэтапно формируются упорядоченные структуры с молекулами растворителя, также имеющими карбонильную группу.

Подчеркнем, что из растворов до концентраций ~24 вес.% ДАЦ получаются волокна с наибольшей проницаемостью в режиме ультрафильтрации, например, для $c=16, 20, 24$ производительность по воде при атмосферном давлении 324, 200, 122 л/м²·ч соответственно. При $c>24$ волокна обладают оптимальными обратноосмотическими свойствами, в частности, при $c=26,1; 30; 33$ и 38 производительность по воде для давления 20 атм до отжига составляет соответственно 590; 420; 240 и 220 л/м²·сут. После отжига для полых волокон, сформованных из растворов с $c\approx24$, производительность увеличивается (для $c=26,1$ величина составляет 680 л/м²·сут). При этом, как показывают полученные результаты, наиболее чувствительными характеристиками к указанным свойствам волокон являются термодинамические параметры релаксационных процессов растворов полимера, что позволяет решить проблему получения волокон с регулируемыми свойствами, в частности, полых волокон.

В заключение выражаем признательность Э. Н. Цою за участие в составлении программ на компьютере для обработки результатов эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ферри Д.* Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 535 с.
2. *Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П.* Основы молекулярной акустики. М., 1964. 516 с.
3. *Mor P., Mak-Skumins Г.* Динамические сдвиговые свойства растворителей и растворов полистирола на частотах от 20 до 300 МГц. Физическая акустика. Т. 6/Под ред. Мэзона У., Герстона Р. М., 1973. С. 203.
4. *Gilbert R. D., Patton P. A.* // Progr. Polymer Sci. 1983. V. 9. P. 115.
5. *Панков С. П., Куличихин В. Г.* // Хим. волокна. 1983. № 3. С. 8.
6. *Bianchi E., Cifferi A., Conio G., Lanzavecchia L., Terbojevich M.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 630.
7. *Худайбердыев В. Н., Будницкий Г. А., Бакунов В. А., Валетов Р. Р., Майборо-да Л. Ф., Уранская Э. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 85.
8. *Hudajberdyev V. N.* // Acta Phys. Slovaca. 1983. V. 33. № 5. P. 275.
9. *Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948. 584 с.
10. *Григорьев С. Б., Михайлов И. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1907.
11. *Бундерлих Б.* Физика макромолекул. Т. 3. М., 1984. 488 с.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
10.01.90

Отдел теплофизики АН УзССР