

УДК 54—142:541.6

## НЬЮТОНОВСКАЯ ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

*А. А. Тагер и В. Е. Древаль*

В связи с задачами, стоящими в области технологии переработки полимеров, за последние годы возрос интерес к изучению факторов, влияющих на необратимое течение высокомолекулярных соединений и их концентрированных растворов. Но изучение упруго-вязких свойств полимеров важно не только для создания научных основ переработки; оно может дать ценные сведения о природе и скоростях перераспределения конформаций макромолекул, а также о их взаимном расположении, т. е. о структуре полимера и его раствора<sup>1</sup>.

Изучение реологических свойств концентрированных растворов полимеров началось в 30-х годах, когда было показано<sup>2-4</sup>, что аномальный характер течения полимерных растворов, так же как и самих полимеров, связан с наложением на вязкое (необратимое) течение эластических (обратимых) деформаций. Позднее было показано, что последние носят релаксационный характер<sup>5</sup>. Таким образом, концентрированные растворы полимеров представляют собой упруго-вязкую систему, и изучение их требует разделения обратимых и необратимых деформаций, а также исследования зависимости скорости сдвига и напряжения в широком диапазоне заданных величин.

Такая зависимость для умеренноконцентрированных растворов полимеров в логарифмических координатах выражается характерной S-образной кривой с прямолинейными нижним и верхним участками, наклоненными к оси абсцисс под углом 45° (рис. 1)<sup>6</sup>.

В этом случае — в области малых и больших напряжений или скоростей сдвига — коэффициент вязкости является постоянной величиной, т. е. течение носит ньютоновский характер. Вязкости, отвечающие двум линейным участкам, принято называть соответственно максимальной и минимальной ньютоновскими вязкостями. Следует указать, что верхний линейный участок (рис. 1) для очень концентрированных растворов высокополимеров и для их расплавов не обнаружен, поэтому большей частью в литературе приводятся значения максимальной ньютоновской вязкости, измеренной при сравнительно малых напряжениях и скоростях сдвига. Однако для ряда систем и в этих условиях вязкость оказывается зависимой от приложенного напряжения сдвига, что особенно наглядно видно в координатах логарифм вязкости — логарифм напряжения<sup>7</sup>. В этом случае значение ньютоновской вязкости получается путем экстраполяции к нулевому напряжению или к нулевой скорости сдвига.

Малые напряжения не могут разрушить существующие в расплавах или в растворах структуры, следовательно, ньютоновская вязкость при малых скоростях сдвига характеризует течение раствора с неразрушенной структурой. С этой точки зрения изучение ньютоновской вязкости растворов полимеров имеет большое значение как метод оценки их

структуры, тем более что непосредственное изучение структуры раствора (например при помощи электронной микроскопии) встречает большие трудности. Вместе с тем, в большой серии работ Виноградова и сотрудников<sup>8, 9</sup> было показано, что максимальная ньютоновская вязкость — величина, имеющая фундаментальное значение, так как она может быть использована как нормирующий фактор для многих реологических характеристик.

Исследования максимальной ньютоновской вязкости свидетельствуют об общности механизма течения полимеров и их концентрированных растворов, в связи с чем целесообразно коротко изложить основные экспериментальные и теоретические достижения в области изучения вязкости самих полимеров. Успехами в этой области мы обязаны работам В. А. Каргина, П. А. Ребиндера, Г. Л. Слонимского, Г. М. Бартенева, Г. В. Виноградова, А. А. Трапезникова, Д. Ферри, П. Флори, Т. Фокса, Ф. Бикки и др.

За последние годы, в результате общения большого экспериментального материала, были получены два фундаментальных эмпирических соотношения, устанавливающих связь коэффициента вязкости полимера ( $\eta$ ) с его молекулярным весом ( $M$ )<sup>10, 11</sup> и температурой<sup>12</sup>. Так, для большого числа разнообразных по природе полимеров зависимость  $\lg \eta = f(\lg M)$  выражается двумя пересекающимися прямыми, точка пересечения которых отвечает критическому значению молекулярного веса  $M_c$ . Для полимеров с  $M > M_c$  соблюдается уравнение:

$$\lg \eta = 3,4 \lg Z + C, \quad (1)$$

где  $Z$  — степень полимеризации,  $C$  — постоянная. Второе универсальное соотношение, известное под названием уравнения Вильямса, Ландела и Ферри (ВЛФ)<sup>12</sup> показывает, что температурная зависимость вязкости полимерных веществ может быть также описана универсальным эмпирическим уравнением:

$$\lg a_T = \lg \frac{\eta_T \rho_S T_S}{\eta_S \rho_T T} = - \frac{C_1^0 (T - T_S)}{C_2^0 + T - T_S}, \quad (2)$$

где  $\eta_T$  и  $\rho_T$  — вязкость и плотность полимера при данной температуре  $T$ , а  $\eta_S$  и  $\rho_S$  — вязкость и плотность полимера при температуре сравнения  $T_S$  (температура отсчета), которая выбирается таким образом, чтобы кривые зависимости  $\lg a_T = f(T - T_S)$  для разных полимеров совмещались;  $C_1^0$  и  $C_2^0$  — коэффициенты, зависящие от природы полимера и температуры отсчета. Для полиизобутилена  $T_S = 243^\circ \text{K}$ ,  $C_1^0 = 8,86$  и  $C_2^0 = 101,6$ . Для других систем принимают эти же коэффициенты и варьируют температуру отсчета.

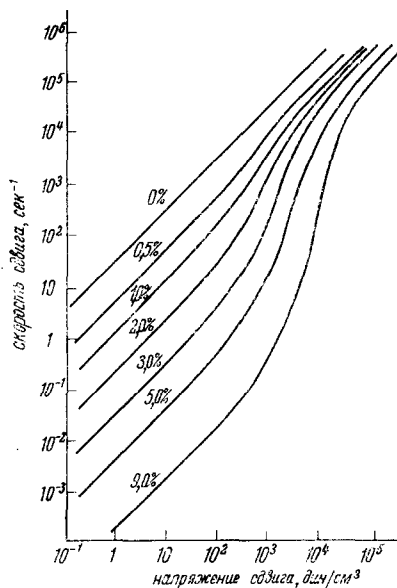


Рис. 1. Кривые течения растворов полиизобутилена в декалине<sup>6</sup>. Цифры у кривых — концентрации растворов

Уравнение (2) применимо в интервале температур от температуры стеклования  $T_c$  до  $T_c + 100^\circ$ . При этом отношение  $\rho_s \bar{T}_s / \rho_T T$  близко к единице. Поэтому  $\lg a_T \cong \lg \eta_T / \eta_s$ .

Если в качестве температуры сравнения выбрать температуру стеклования исследуемого вещества, то уравнение (2) приобретает универсальную форму для полимеров и низкомолекулярных стеклующихся жидкостей:

$$\lg a_T = \lg \frac{\eta}{\eta_c} = - \frac{17,44 (T - T_c)}{51,6 + T - T_c}, \quad (3)$$

где  $\eta_c$  — вязкость при температуре стеклования.

Температура стеклования — наиболее удобная температура отсчета, так как она может быть определена для любого полимера независимым методом, однако измерение вязкости и других механических свойств вблизи  $T_c$  затруднено. Поэтому большей частью пользуются температурой примерно на  $50^\circ$  выше температуры стеклования:  $T_s = T_c + 50^\circ$ .

Уравнение (2) является частным случаем температурной зависимости любых упруго-вязких свойств и связано с принципом температурно-временной суперпозиции, впервые для полимеров сформулированным Александровым и Лазуркиным<sup>5</sup>. Сущность принципа состоит в том, что температура и время воздействия силы (частота) играют одинаковую роль, так как деформация носит релаксационный характер. Поэтому кривые зависимости свойства от температуры могут быть совмещены друг с другом при перемещении их вдоль оси температур. Это означает, что отношение времен релаксации ( $\tau_p$ ) при двух температурах есть величина постоянная:

$$\frac{(\tau_p)_T}{(\tau_p)_{T_s}} = a_T = \frac{\eta \cdot \rho_s T_s}{\eta_s \rho \cdot T}.$$

Таким образом, ньютоновская вязкость непосредственно связана с временем релаксации системы.

Уравнения (1) и (2) могут быть выведены также теоретически, исходя из основных положений теории вязкости течения жидкостей и полимеров.

Поскольку жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами, то жидкое состояние рассматривают с позиций как одного, так и другого. В конце прошлого и в начале XX веков жидкости рассматривали по аналогии с газами. Рентгено-структурные исследования простых жидкостей, обнаружившие в них упорядоченные области, были причиной предположения квазикристаллической структуры жидкости. В действительности жидкое состояние является качественно новым состоянием, описание которого может быть дано при помощи функции радиального распределения плотности<sup>13</sup>.

В настоящее время существует два вида статистических теорий жидкого состояния: а) более точные и более сложные теории, построенные на изучении функций молекулярного распределения; б) менее точные, но более простые «решеточные» теории, или теории «свободного объема», построенные на представлении о квазикристаллическом строении жидкости.

Понятие «свободный объем» жидкости является не вполне однозначным. Так, в статистической теории жидкости под этим термином понимают сложный интеграл, вычисление которого позволяет оценить некоторый «средний» объем, в котором при данной температуре может

свободно двигаться «средняя» молекула. Такой «свободный объем» фактически не существует в жидкости, а представляет собой условную величину, появляющуюся в статистических расчетах в связи с данным способом приближения<sup>13</sup>.

Однако многие исследователи пытаются этому термину придать определенный физический смысл.

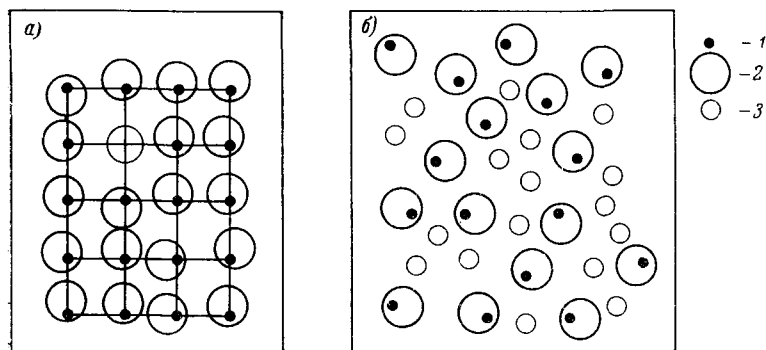


Рис. 2. Схематические изображения свободного объема<sup>15</sup>: а — кристалл, б — жидкость, 1 — молекулы, 2 — колебательный объем молекул, 3 — «дырки»

В большинстве работ под свободным объемом жидкости понимают пустые пространства, имеющиеся между молекулами, т. е. неплотности или «дырки» молекулярных (мономерных) размеров, связанные с нерегулярной упаковкой<sup>1</sup>. Френкель<sup>14</sup> на основании термодинамических соображений показал, что в реальных кристаллах могут быть также молекулярные неплотности (пустоты). Однако свободный объем кристаллов и жидкостей имеет разную природу. Свободный объем кристалла обусловлен асимметрией колебания частиц и распределен между частицами непрерывно (рис. 2, а). Это так называемый «колебательный» объем. Свободный объем жидкости складывается из двух частей: 1) непрерывная часть, обусловленная также колебаниями частиц жидкости и 2) прерывная часть, обусловленная пустотами (рис. 2, б). Последняя часть делает возможным постоянный обмен местами частиц, т. е. «дырки» в жидкости носят флуктуационный характер<sup>14, 15</sup>.

Определение свободного объема вещества является сложной задачей. Большой частью свободный объем  $v_f$  жидкости или кристалла определяют как разность между удельным объемом вещества при данной температуре  $v_{уд}$  и при абсолютном нуле  $v_0$ , значение которого получают экстраполяцией прямой  $v_{уд} = f(T)$  к  $T \rightarrow 0$  (рис. 3):

$$v_f = v_{уд} - v_0. \quad (4)$$

С увеличением свободного объема возрастает удельный объем жидкости и коэффициент теплового расширения жидкости представляет собой, главным образом, увеличение свободного объема с повышением температуры.

Внутреннее трение жидкостей связано со свободным объемом, ибо молекулы могут перемещаться друг относительно друга вследствие наличия расстояния между ними. Впервые на эту связь указал Бачинский<sup>16</sup>, предложивший уравнение:

$$\eta = \frac{C}{v - w}, \quad (5)$$

где  $v$  — удельный объем жидкости,  $w$  — объем, полученный как среднеарифметическое из значения объема 1 г жидкости при данной температуре и температуре замерзания. Разность  $v - w$  он назвал «свободным» объемом. Если уравнение (5) представить в виде:

$$v = w + \frac{C}{\eta} \quad (6)$$

то, очевидно, зависимость  $v = f\left(\frac{1}{\eta}\right)$  при любой температуре должна выражаться прямой линией, не проходящей через начало координат, что было

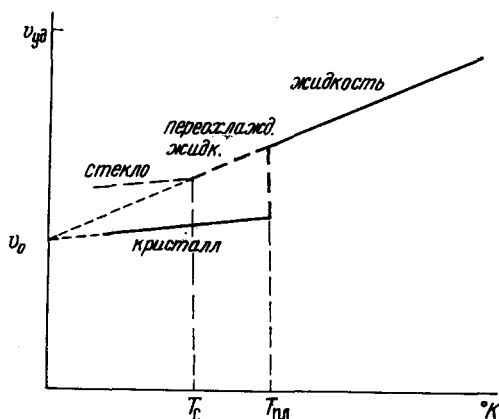


Рис. 3.  $v - T$  диаграмма вещества в конденсированной фазе<sup>15</sup>

подтверждено на примере 66 жидкостей. Не подчиняются уравнению (6) ассоциированные жидкости.

Позднее Дулитл<sup>17</sup> предложил также эмпирическое уравнение для вязкости жидкости (7):

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{v_0}{v_f}, \quad (7)$$

где  $v_0$  и  $v_f$  — соответственно занятый и свободный объем.

Уравнение (7) может быть записано в форме:

$$\eta = A \cdot e^{Bv_0/v_f}. \quad (8)$$

Интересно отметить, что в уравнения (5) и (7) температура в явном виде не входит. Это положение является одним из основных в современной теории вязкого течения, которое рассматривается как процесс, состоящий из активированных перескоков отдельных элементарных единиц течения из одного равновесного положения в другое со скоростями, зависящими от величины потенциального барьера. Частота этих перескоков  $1/\tau$ .

Активационная теория течения жидкости, предложенная Френкелем<sup>14</sup> и разработанная Эйрингом и другими,<sup>18</sup> приводит к выражению для температурной зависимости вязкости:

$$\eta = \frac{N_A \cdot h}{V} e^{\Delta G_{\text{вязк}}/RT}, \quad (9)$$

где  $V$  — молярный объем жидкости,  $\Delta G_{\text{вязк}}$  — свободная энергия активации вязкого течения моля молекул, перемещающихся из одного равновесного положения в другое. Если принять, что  $\Delta G_{\text{вязк}} = \Delta H_{\text{вязк}} - T\Delta S_{\text{вязк}}$ , то уравнение (9) примет вид:

$$\eta = \frac{N_A \cdot h}{V} e^{\frac{-\Delta S_{\text{вязк}}}{R}} e^{\frac{\Delta H_{\text{вязк}}}{T}}. \quad (10)$$

Зависимость  $\lg \eta = f(1/T)$  в этом случае выражается прямой линией, из тангенса угла наклона которой может быть определена величина  $\Delta H_{\text{вязк}}$  — теплота активации вязкого течения. Эта величина обусловлена температурным коэффициентом вязкости.  $\Delta S_{\text{вязк}}$  — энтропия активации вязкого течения.

Из экспериментального материала следует, что уравнения (9) и (10) справедливы только в узком температурном интервале. В широком интервале температур наблюдается криволинейная зависимость  $\lg \eta = f(1/T)$ , и Кобеко, например, считает, что кривизна этой зависимости отражает специфику жидкого состояния<sup>19</sup>. В этом случае рассчитывают так называемую кажущуюся теплоту активации вязкого течения:

$$\Delta H_{\text{вязк}} = \frac{d \ln \eta}{R d (1/T)}, \quad (11)$$

которая сама является функцией температуры. Теоретически можно показать, что теплота активации вязкого течения связана с температурным коэффициентом частоты перескоков  $I$  молекул и с температурным коэффициентом свободного объема<sup>20</sup>:

$$\Delta H_{\text{вязк}} = -R \left[ \frac{\partial \ln I}{\partial (1/T)} \right] v_f - R \left( \frac{\partial \ln I}{\partial v_f} \right) \left[ \frac{\partial v_f}{\partial (1/T)} \right] \quad (12)$$

Таким образом, уменьшение вязкости жидкости с повышением температуры обусловлено двумя причинами: 1) увеличением частоты перескоков и 2) увеличением свободного объема.

Все указанные положения теории вязкого течения жидкостей лежат в основе представлений о течении полимеров. При этом предполагается, что элементарной единицей течения является не вся цепь, а ее отрезок (сегмент). Отрезки цепи связаны друг с другом валентными связями и взаимодействуют с сегментами соседних цепей, поэтому их движения не независимы друг от друга. Вязкость полимера выражается произведением двух величин: функции длины цепи  $F(Z)$  и величины, обратной частоте перескоков  $I$ :

$$\eta = \frac{F(Z)}{I} \quad (13)$$

Функция  $F(Z)$  имеет вид, одинаковый для всех полимеров, она учитывает взаимодействие между звеньями и не зависит от температуры. Частота перескоков зависит как от температуры, так и от локального взаимного расположения звеньев, т. е. от свободного объема. Чем больше свободный объем, тем больше удельный объем, тем больше частота перескоков  $I$ , тем меньше вязкость жидкости или полимера<sup>20</sup>.

Представления о свободном объеме оказались очень плодотворными для понимания процессов вязкого течения полимеров. Так, например, было выяснено, что величина  $a_T$  в уравнении ВЛФ (2) связана со свободным объемом полимера, а само уравнение может быть теоретически выведено из уравнения Дулитла<sup>1, 12</sup>. Полученное при этом выражение совпадает с уравнением ВЛФ, если принять, что доля свободного объема при температуре стеклования  $\bar{f} = 0,025$  и термический коэффициент термического расширения  $\alpha = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ .

Представления о свободном объеме использованы Бикки<sup>21, 22</sup>, который предполагает, что сопротивление течению полимера возникает в результате: 1) трения сегментов полимерной цепи при ее движении относительно соседей, 2) взаимодействия между сегментами, соединенными первичными валентными связями в длинную цепь, и 3) переплетением цепей друг с другом с образованием сетчатой структуры. Если цепь состоит из  $N$  мономерных единиц и  $\xi_0$  — молекулярный (мономерный) фактор трения, связанный с числом перескоков  $I$  звена и средним изменением положения его центра тяжести  $\delta$  уравнением:

$$\xi_0 = \frac{6 kT}{I \delta^2} \quad (14)$$

то коэффициент вязкости:

$$\eta = FN\zeta_0 \quad (15)$$

где коэффициент пропорциональности  $F$  зависит от молекулярного веса полимера.

Для  $M > M_c$  (см. стр. 889)

$$\eta = k'M\rho\zeta_0 \quad (16)$$

для  $M > M_c$

$$\eta = kM^{3,5}\rho^4\zeta_0 \quad (17)$$

где  $\rho$  — плотность полимера;  $k'$  и  $k$  — постоянные.

### 1. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Концентрированными принято называть растворы, в которых молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом. В растворах полимеров это взаимодействие приводит к резкому увеличению вязкости по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Ферри<sup>1</sup> предлагает называть концентрированными такие растворы полимеров, относительная вязкость которых по крайней мере порядка 100. Нижний предел концентрации полимера может колебаться от доли 1% для необычайно длинных жестких цепей до 10% — для гибких полимеров низкого молекулярного веса. Верхним пределом является неразбавленный полимер.

Существенный прогресс в установлении соотношений для вязкости концентрированных растворов полимеров может быть достигнут при исследованиях в широком интервале концентраций, температур, длин цепи полимера и типов растворителей.

#### 1. Влияние концентрации раствора

До 1960 г. наши познания об изотермической концентрационной зависимости вязкости полимерных растворов были ограничены, поскольку большинство данных относилось к узкому интервалу концентраций. Так, в большинстве работ, в силу экспериментальных трудностей, вязкость полимерных растворов изучали в области концентраций до 0,2<sup>23-46</sup> или 0,5 весовых долей полимера<sup>47-52</sup>.

Значительно меньшее число работ было посвящено исследованию вязкости растворов во всем или почти во всем диапазоне концентраций<sup>53-58</sup>. За последние годы число их возросло<sup>60-69</sup>.

Изменения вязкости раствора с концентрацией выражаются кривыми, представленными на рис. 4. Для растворов полимеров достаточно высокого молекулярного веса в области малых концентраций полимера кривая выпукла по отношению к оси ординат. С дальнейшим увеличением концентрации вязкость нарастает несколько меньше. Более резкое возрастание вязкости наблюдается в тех случаях, когда очень концентрированный раствор полимера находится вблизи своей температуры стеклования. Это обусловлено резким уменьшением относительного свободного объема<sup>70</sup>.

Различные авторы неоднократно предпринимали попытки установить аналитическую связь между вязкостью и концентрацией раствора. Так, Флори<sup>54</sup> при исследовании вязкости растворов полидекаметиленадипината в диапазоне составов от чистого растворителя до чистого полимера

установил, что при содержании в растворе более 0,1 весовых долей полимера вязкость зависит от концентрации по уравнению:

$$\lg \eta = A + B\omega_2^{1/2} \quad (18)$$

где  $\omega_2$  — весовая доля растворенного полимера,  $A$  и  $B$  — постоянные. Уравнение (18) может быть получено как следствие из уравнения, связывающего вязкость расплава полимера с его молекулярным весом<sup>71</sup>, если считать молекулы растворителя полимерными цепями малой длины. Отсюда был сделан вывод о том, что механизм течения концентрированных полимерных растворов аналогичен механизму течения самих полимеров, т. е. в случае концентрированных растворов в процессе течения перемещение полимерных цепей осуществляется путем перемещения их отдельных сегментов. Уравнение (18) нашло экспериментальное подтверждение в работе Спенсера и Вильямса<sup>47</sup>, посвященной исследованию вязкости растворов полистирола в интервале концентраций от 0 до 0,5 и в работе<sup>25</sup>, посвященной исследованию вязкости растворов бутадиен-стирольного каучука в интервале концентраций от 0,10 до 0,19 весовых долей полимера. Вместе с тем оно не подтвердилось в более широком концентрационном интервале<sup>48–51</sup> в случае растворов поливинилацетата, полиизобутилена и полистирола.

Были сделаны попытки применения к течению концентрированных растворов полимеров уравнения Мартина, установленного для вязкости разбавленных растворов полимеров<sup>26, 47</sup>:

$$\lg \frac{\eta_{уд}}{C} = \lg [\eta] + K[\eta] \cdot C \quad (19)$$

где  $C$  — концентрация,  $[\eta]$  — характеристическая вязкость,  $K$  — постоянная.

Из приведенных данных следует, что уравнение (19) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты авторов лишь при концентрациях не более 0,12 весовых долей полимера.

Все приведенные уравнения являются эмпирическими. В настоящее время предложены теоретические уравнения зависимости вязкости растворов полимеров от концентрации. При выводе этих уравнений используются основные представления, изложенные выше, и предполагается, что при разбавлении уменьшаются времена релаксаций системы и мономерные коэффициенты трения.

В растворе вокруг каждого звена полимерной цепи располагаются как звенья соседних цепей, так и молекулы растворителя, причем поступательное перемещение вторых осуществляется значительно легче, чем первых. Поэтому введение в систему малых молекул, перемещение кото-

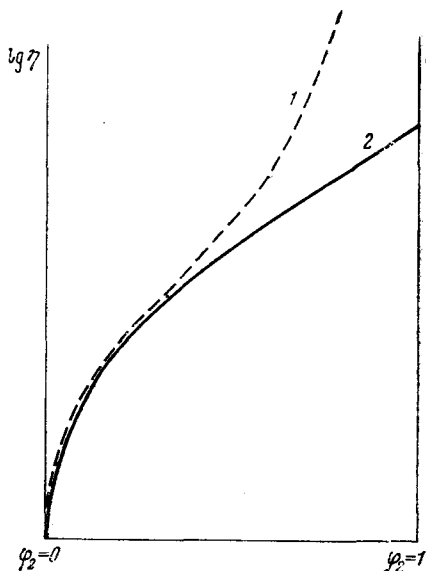


Рис. 4. Зависимость вязкости раствора от концентрации: 1 — растворы стеклообразных полимеров; 2 — растворы эластических полимеров



рых (в отличие от перемещения частей цепных молекул) сразу приводит к необратимым изменениям структуры, уже само по себе должно увеличивать текучесть, т. е. уменьшать вязкость<sup>72</sup>.

Обычный путь теоретической интерпретации эффективного разбавления полимерной системы состоит в том, что понижение вязкости связывают с увеличением относительного свободного объема, вызванного введением растворителя. При этом исходят из следующих соображений: 1) свободный объем растворителя больше, чем полимера; 2) объем раствора аддитивно складывается из объемов компонентов и 3) свободный объем раствора складывается из свободных объемов компонентов:

$$v = v_1 + v_2 \quad (20)$$

где  $v$ ,  $v_1$  и  $v_2$  — соответственно объем раствора, растворителя и полимера и

$$v_f = (v_f)_1 + (v_f)_2 \quad (21)$$

где  $v_f$ ,  $(v_f)_2$  — средние свободные объемы соответственно раствора и полимера (при той же температуре) и  $(v_f)_1$  — вновь образовавшийся свободный объем при добавлении растворителя. Были сделаны две попытки вывода концентрационной зависимости вязкости полимерных растворов. Первая из них принадлежит Фуджита и Кишимото<sup>73</sup>, которые предполагают, что величина  $(v_f)_1$  растет с увеличением объема растворителя, но она зависит также от концентрации и температуры. Если предположить, что величина  $(v_f)_1$  является функцией только температуры, то уравнение (21) принимает вид:

$$v_f = (v_f)_2 + \gamma(T)v_1, \quad (22)$$

где  $\gamma(T)$  — функция, характеризующая данную систему полимер—растворитель.

Поделив уравнение (22) на (20), получают выражение для относительного свободного объема раствора:

$$f = \frac{v_f}{v} = \frac{(v_f)_2}{v_2} + \left[ \gamma(T) - \frac{(v_f)_2}{v_2} \right] \varphi_1, \quad (23)$$

где  $\varphi_1$  — объемная доля растворителя в растворе.

Отношение  $\frac{(v_f)_2}{v_2}$  — это относительный свободный объем полимера при температуре  $T$ , его можно обозначить как  $f(T, 0)$  при  $\varphi_1 = 0$ , если для раствора относительный свободный объем выразить функцией  $f(T, \varphi_1)$ . Тогда уравнение (23) записывается в виде:

$$f(T, \varphi_1) = f(T, 0) + \beta'(T)\varphi_1, \quad (24)$$

где

$$\beta'(T) = \gamma(T) - f(T, 0). \quad (25)$$

Используя уравнения (7) и (8) для  $T = \text{const.}$ , авторы приходят к выражению вида:

$$-\frac{1}{\ln a_C} = f(T, \varphi_1^*) + \frac{f(T, \varphi_1^*)}{\beta'(T)} \cdot \frac{1}{\varphi_1 - \varphi_1^*} \quad (26)$$

$$a_C = \frac{\eta(T, \varphi_1)(1 - \varphi_1^*)}{\eta(T, \varphi_1^*)(1 - \varphi_1)}, \quad (26a)$$

где  $\eta(T, \varphi_1)$  и  $\eta(T, \varphi_1^*)$  — коэффициенты вязкости растворов с объемной долей первого компонента  $\varphi_1$  и  $\varphi_1^*$ , выбранного в качестве стандартного раствора,

$f(T, \varphi_1^*)$  — свободный объем раствора стандартной концентрации и  $\beta'(T)$  — функция, вычисляемая по уравнению (25).

Из уравнения (26) следует, что зависимость  $\frac{1}{\ln a_c} = f\left(\frac{1}{\varphi_1 - \varphi_1^*}\right)$  должна выражаться прямой линией, из наклона которой можно определить величину  $\beta'(T)$ , а из отрезка, отсекаемого на ординате, значение  $f(T, \varphi_1^*)$ . При этом за стандартное состояние можно принять раствор любой концентрации или чистый полимер.

Авторы проверили применимость выведенного уравнения для систем полистирол — диэтилбензол<sup>56</sup>, полистирол — дибензиловый эфир<sup>20</sup>, полистирол — декалин<sup>51</sup>, полиметилметакрилат — диэтилфталат<sup>58</sup> и полиметилакрилат — диэтилфталат<sup>66</sup>.

Уравнение (26) соблюдается для очень концентрированных растворов, и при  $\varphi_1 > 0,5$  наблюдаются отклонения от прямолинейности. С увеличением температуры наклон прямых возрастает, т. е. изменяется величина  $\beta'(T)$ , а следовательно и  $\gamma(T)$ , которая, как и следовало ожидать, имеет разное значение для различных систем. Функция  $f(T, 0)$ , т. е. относительный свободный объем самого полимера, рассчитанный из отрезка ординаты, отсекаемого прямой, одинаков для данного полимера. Его зависимость от температуры может быть аппроксимирована двумя прямыми, пересекающимися при температуре стеклования полимера. На рис. 5 представлены данные расчета по уравнению (26) для систем полистирол — этилбензол<sup>65</sup> и полиизобутилен — толуол<sup>64</sup>. Как видно, для первой системы незначительные отклонения от прямолинейности наблюдаются при  $\varphi_1 > 0,5$ , а для второй практически во всей области концентраций уравнение (26) соблюдается.

Вторая попытка создания теоретической зависимости вязкости раствора полимера от концентрации, основанная на тех же предпосылках, принадлежит Келли и Бикки<sup>74</sup>. Авторы выражают относительный свободный объем полимера и растворителя при данной температуре  $T$  уравнениями:

$$v_{f2}/v_2 = 0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c). \quad (27)$$

и

$$v_{f1}/v_1 = 0,025 + \alpha_s (T - T'_c) \quad (27a)$$

где 0,025 — относительный свободный объем вещества при  $T_c$ ;  $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  — температурный коэффициент относительного свободного объема полимера (стр. 893),  $\alpha_s$  — температурный коэффициент относительного свободного объема растворителя, который для жидкостей имеет порядок  $10^{-3} \text{ град}^{-1}$ ,  $T_c$  и  $T'_c$  — температуры стеклования соответственно полимера и растворителя. Предполагая аддитивность свободных объемов, получают для относительного свобод-

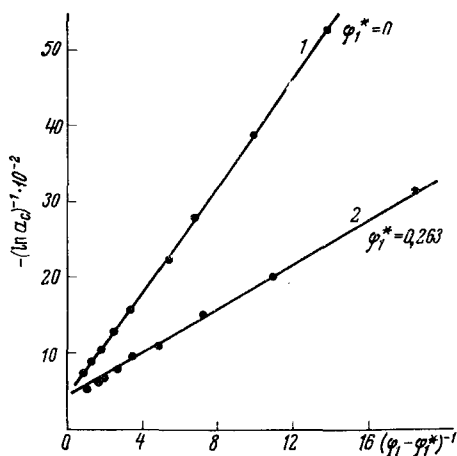


Рис. 5. Зависимость  $\ln a_c = f(\varphi_1)$  при 20°: 1 — полиизобутилен — толуол; 2 — полистирол — этилбензол

ного объема раствора выражение:

$$v_f/v = \varphi_2 [0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c)] + (1 - \varphi_2) [0,025 + \alpha_s (T - T'_c)]. \quad (28)$$

Используя уравнения (8) и (17), авторы приходят к выражению для вязкости раствора:

$$\lg \eta/B = 4 \lg \rho \{ \varphi_2 [0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c)] + (1 - \varphi_2) [0,025 + \alpha_s (T - T'_c)] \}^{-1}, \quad (29)$$

где  $\rho$  — плотность или весовая концентрация полимера в растворе,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли растворителя и полимера,  $\eta$  — вязкость раствора и  $B$  — параметр, включающий и молекулярный вес полимера.

Справедливость уравнения (29) была проверена авторами на системах полистирол—диэтилбензол<sup>66</sup>, полиметилметакрилат—диэтилфталат<sup>57</sup> и поли-

изобутилен — ксилол<sup>50</sup>. Для первой системы, считая  $T'_c = -110^\circ$ , авторы нашли хорошее совпадение теории с опытом. Хорошие совпадения они наблюдали для системы полиизобутилен — ксилол при  $25^\circ$  ( $T'_c = -50^\circ$ ) и для второй системы — при 120 и  $140^\circ$  ( $T'_c = -65^\circ$ ). Значительные расхождения теории и опыта для этой же системы наблюдаются при  $60^\circ$ .

На рис. 6 приведены данные расчета и опыта для системы полистирол — этилбензол, полистирол — декалин<sup>65</sup> и полиизобутилен — толуол<sup>64</sup> во всей области концентраций. Для последней системы экспериментальные точки ложатся на теоретическую кривую. Для двух первых систем теоретические и опытные кривые не совмещаются.

Обращает на себя внимание факт лучшего совпадения теории и опыта при температурах выше температуры стеклования самого полимера, что не является случайным. Дело в том, что плотность упаковки макромолекул полимеров в эластическом состоянии очень близка к плотности упаковки молекул их низкомолекулярных анало-

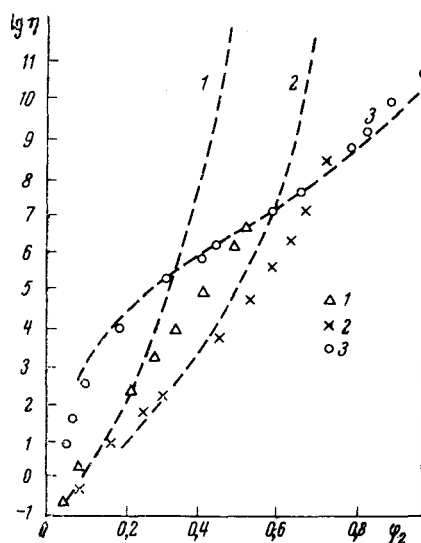


Рис. 6. Зависимость вязкости от объемной доли полимера в растворе при  $20^\circ$ : 1 — полистирол — декалин; 2 — полистирол — этилбензол; 3 — полиизобутилен — толуол. Пунктирные кривые теоретически рассчитаны по уравнению (29)

гов<sup>75</sup>. Поэтому при смешении таких полимеров как полиизобутилен с изоктаном или другими аналогичными низкомолекулярными жидкостями сжатия почти не наблюдается<sup>76</sup>. Для таких систем принцип аддитивности свободных объемов, лежащий в основе теоретических выводов, в первом приближении справедлив. Но для растворов стеклообразных полимеров, особенно рыхло упакованных, растворение которых сопровождается сильным сжатием<sup>76</sup>, справедливость этого принципа весьма сомнительна. Кроме того, уравнения (27) вообще справедливы, по-видимому, только для температур выше  $T_c$  полимера<sup>1</sup>.

## 2. Зависимость вязкости растворов от молекулярного веса растворенного полимера

В первых работах по вязкости концентрированных полимерных растворов исследования проводили в узком интервале молекулярных весов полимера: от  $8,6 \cdot 10^4$  до  $1,0 \cdot 10^5$ <sup>47</sup> или от  $0,32 \cdot 10^6$  до  $1,10 \cdot 10^6$ <sup>50</sup>. При этом Ферри установил зависимость вязкости растворов от молекулярного веса полиизобутилена в степени 3,4.

Детальное исследование влияния молекулярного веса полимеров на вязкость их концентрированных растворов содержится в работах Бикки, который изучил растворы 15 фракций полистирола с молекулярными весами от  $5,0 \cdot 10^4$  до  $10 \cdot 10^6$ <sup>56</sup> и 14 фракций полиметилметакрилата с молекулярными весами от  $5,0 \cdot 10^3$  до  $5,0 \cdot 10^6$ <sup>57</sup> при двух и одной концентрации растворов соответственно. Он установил, что зависимость логарифма вязкости от логарифма длины цепи полимера для раствора полистирола с концентрацией 0,44 и раствора полиметилметакрилата с концентрацией 0,25 весовых долей полимера, как и в случае самих полимеров, выражается двумя пересекающимися прямыми. Прямые, отвечающие большему длине цепи, проходят круче и имеют одинаковый тангенс угла наклона, равный 3,4, т. е. описываются уравнением (1). Позже было найдено, что этим же уравнением описываются данные по вязкости растворов полиакрилонитрила<sup>44, 46</sup> и поливинилового спирта<sup>29, 33</sup>. Зависимость вязкости от длины цепи растворенного полимера в широкой области концентрации получена в работах Портера и Джонсона<sup>59, 77</sup>, а также Тагер, Древалю, Траяновой<sup>63</sup>. На рис. 7 приведены данные для растворов 7 образцов полиизобутиленов с молекулярными весами от  $0,9 \cdot 10^3$  до  $1,2 \cdot 10^6$ . Из рис. 7 видно, что в исследованном интервале концентрации начиная от 0,05 объемных долей полимера, эта зависимость выражается двумя пересекающимися прямыми. При этом наклон прямых, отвечающих большему значению молекулярного веса, не зависит от концентрации раствора, а наклон левых ветвей, отвечающих малым молекулярным весам, возрастает по мере увеличения концентраций. Тангенс угла наклона правых ветвей равен 3,4, т. е. эти прямые подчиняются уравнению (1). В согласии с теоретическими предсказаниями Бикки (стр. 893) и его данными по растворам полистирола<sup>56</sup>, уменьшение концентрации раствора полиизобутилена приводит к смещению прямых и точки их пересечения в область больших значений  $Z$ . Однако произведение критической величины длины цепи  $Z_c$ , отвечающей пересечению прямых, на концентрацию раствора остается примерно постоянной величиной (см. таблицу).

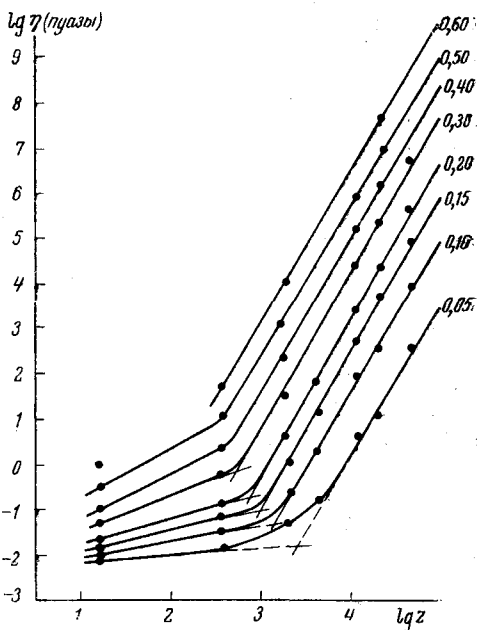


Рис. 7. Зависимость вязкости растворов полиизобутилена в изеооктане от степени полимеризации полимера<sup>63</sup>. Цифры у прямых — объемная доля полиизобутилена в растворе

Величина произведения критической длины цепи на концентрацию зависит от природы растворенного полимера: чем жестче цепь полимера, тем меньше значение  $Z_c \Phi_2$ . Так, например, если для растворов полиизобутилена указанная величина составляет примерно 180<sup>63, 69</sup>, то для растворов поливинилового спирта — 80<sup>33</sup>. Из тех же работ следует, что на

ТАБЛИЦА

Произведения критической длины цепи  $Z_c$  на объемную долю полимера  $\Phi_2$  растворов полиизобутилена в изооктане при 20°<sup>69</sup>

$\Phi_2$	$Z_c \Phi_2$	$\Phi_2$	$Z_c \Phi_2$
0,05	140	0,30	210
0,10	160	0,40	200
0,15	150	0,50	180
0,20	140		

величину  $Z_c$  влияет температура, рост которой приводит к небольшому увеличению значения  $Z_c \Phi_2$ .

Ферри с сотрудниками<sup>51, 52</sup> нашли, что для растворов полиизобутилена, тринитратцеллюлозы, трибутиратцеллюлозы вязкость раствора, отнесенная к вязкости растворителя, является однозначной функцией произведения  $Z^3 \cdot \Phi_2^5$  (кривые для растворов всех трех полимеров совпадают). Справедливость этой зависимости была показана для растворов поливинилового спирта<sup>33</sup>. Однако сами авторы<sup>51</sup> отмечают, что это эмпирическое соотношение нарушается при высоких

концентрациях. Проверка этого соотношения в широкой области концентраций и молекулярных весов растворенного полимера на примере растворов полиизобутилена<sup>69</sup> и полиметилакрилата<sup>66</sup> показывает, что оно не соблюдается.

### 3. Влияние температуры на вязкость растворов полимеров

В большинстве работ вязкость концентрированных полимерных растворов изучена в довольно узком температурном интервале, охватывающем 40—60°<sup>25, 27, 28, 36, 37, 47—51, 62—65, 78, 79</sup> и лишь в работах<sup>56, 57, 66—68</sup> такие исследования проведены при измерении температуры на 100—200°. Из полученных результатов следует, что в интервале температур 40—60° наблюдается линейная зависимость логарифма вязкости от величины обратной температуры, в более широком интервале температур она становится нелинейной, причем кривизна тем больше, чем выше концентрация раствора (рис. 8).

Как уже сказано, криволинейность функции  $\lg \eta = f(1/T)$  связана с природой жидкого состояния<sup>19</sup>. Такой характер изменения логарифма вязкости наблюдается у низкомолекулярных жидкостей, их растворов, расплавов и растворов полимеров. Изучение теплоемкости, механических свойств, изменения объема и вязкости указывает на то, что молекулы многокомпонентной жидкости образуют единую сплошную систему<sup>19</sup>.

Концентрированный раствор полимера представляет собою также единую сплошную систему, отличающуюся от самого полимера меньшими временами релаксации. Поскольку ближайшими соседями полимер-

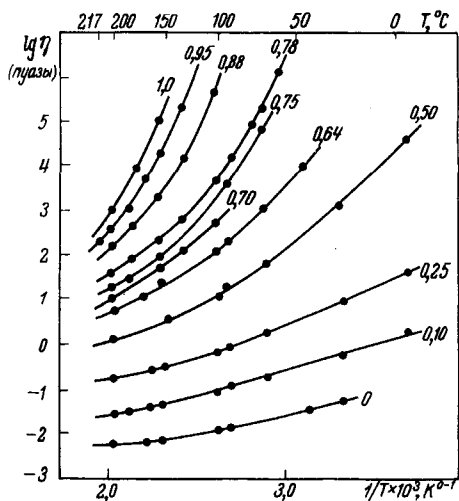


Рис. 8. Зависимость вязкости растворов полистирола в дибензиловом эфире от температуры<sup>20</sup>. Цифры у кривых — весовая доля полимера в растворе

ных сегментов являются молекулы растворителя, то происходит трение их друг о друга, перескоки как сегментов, так и малых молекул, требующие определенной энергии активации. Поэтому термин «энергия» или «теплота активации» применим к концентрированным растворам полимеров в той же степени, что и к самим полимерам (исключение составляют очень разбавленные растворы полимеров, механизм течения которых принципиально иной<sup>80</sup>); эти термины применяют по отношению к концентрированным растворам полимеров<sup>48, 52, 56, 57</sup> и к пластифицированным системам<sup>72</sup>.

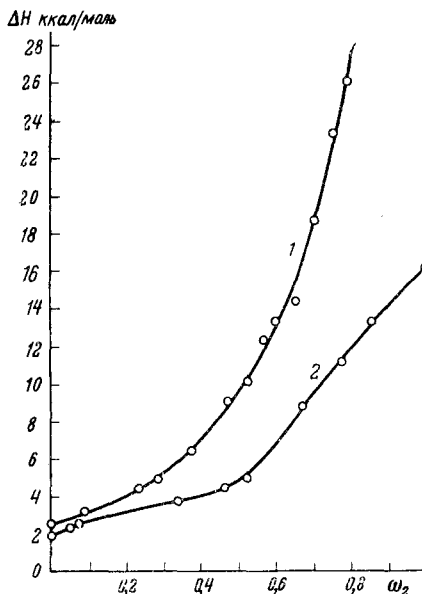


Рис. 9. Зависимость теплоты активации вязкого течения от весовой доли полимера в растворе: 1 — полистирол — диэтилбензол<sup>56</sup>, 2 — полиизобутилен — толуол<sup>64</sup>

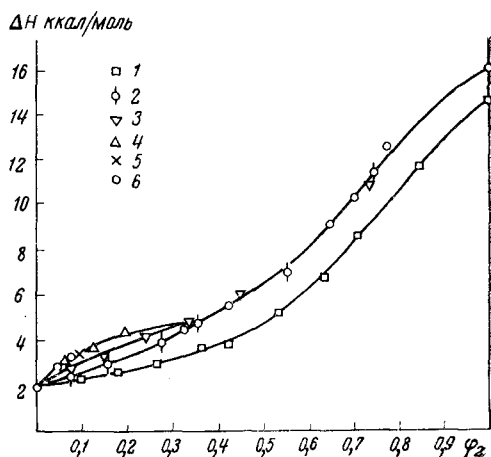


Рис. 10. Зависимость теплоты активации вязкого течения растворов полиизобутилена в изеооктане от концентрации<sup>63</sup>: 1 —  $M = 0,9 \cdot 10^3$ ; 2 —  $M = 2,0 \cdot 10^4$ ; 3 —  $M = 1,1 \cdot 10^5$ ; 4 —  $M = 2,4 \cdot 10^5$ ; 5 —  $M = 6,5 \cdot 10^5$ ; 6 —  $M = 1,2 \cdot 10^6$

Теплота активации вязкого течения зависит от концентрации раствора. С увеличением объемной доли полимера она возрастает: линейно — в сравнительно узком диапазоне концентрации (от  $\phi_2 = 0,05$  до  $\phi_2 = 0,5$ )<sup>27, 28, 36, 37, 47, 49</sup> и нелинейно — в широком диапазоне составов<sup>56, 57, 62–65</sup>. Как следует из рис. 9, особенно резкое возрастание теплоты активации течения наблюдается при больших концентрациях для растворов полимеров, близких к стеклобразному состоянию, при  $\phi_2 = 1$  (полимер),  $\Delta H_{\text{вязк.}}$  порядка сотни ккал/моль.

Рост наклона функции  $\lg \eta = f(1/T)$  при переходе от одного материала или одной концентрации раствора к другим связан с увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия<sup>19</sup>, что обусловлено в данном случае уменьшением свободного объема при приближении к температуре стеклования очень концентрированных растворов<sup>70</sup>.

Теплота активации течения раствора зависит также от молекулярного веса растворенного полимера, что было показано для растворов трибутиратцеллюлозы<sup>52</sup> и поливинилового спирта<sup>33, 46</sup>, изученных в области

состава соответственно до  $\omega_2=0,40$  и  $\omega_2=0,25$ . Во всем диапазоне составов и широком диапазоне молекулярных весов это было сделано для растворов полиизобутилена<sup>63, 77</sup>. Эти данные представлены на рис. 10. В области умеренных концентраций ( $\varphi_2 < 0,35$ ) с увеличением молекулярного веса полимера теплота активации возрастает, при концентрациях  $\varphi_2 > 0,35$  резкое возрастание величины  $\Delta H_{\text{вязк.}}$  наблюдается при переходе от  $M=10^2$  (изооктан) до  $0,9 \cdot 10^3$  (от 1,9 до 14,5 ккал/моль). Увеличение молекулярного веса полимера от  $0,9 \cdot 10^3$  до  $2 \cdot 10^4$  приводит к росту  $\Delta H_{\text{вязк.}}$  на 1,6 ккал/моль (от 14,5 до 16,1). Дальнейшее увеличение молекулярного веса не влияет на величину теплоты активации вязкого течения.

Независимость теплот активации течения концентрированных растворов полимеров от молекулярного веса растворенного полимера, так же как соблюдение уравнения (1), свидетельствует об общности механизма течения полимеров и их концентрированных растворов. Поэтому следует предположить, что и другие соотношения, выведенные для течения полимеров, должны быть справедливы и для их растворов. Так, Ферри<sup>1</sup> указывает, что температурные изменения вязкости концентрированных растворов полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата и трибутиратцеллюлозы довольно хорошо описываются уравнением ВЛФ.

Аналогичная зависимость для растворов полимеров была недавно предложена<sup>67</sup>; было выведено уравнение:

$$-\frac{T-T_0}{\lg a_T} = \frac{[f(\varphi_1, T_0)]^2}{a_f(\varphi_1)} + (T-T_0)f(\varphi_1, T_0) \quad (30)$$

где  $T$  и  $T_0$  — соответственно температуры пьта и отсчета;  $f(\varphi_1, T_0)$  — относительный свободный объем раствора определенной концентрации  $\varphi_1$  при температуре отсчета  $T_0$ ,  $a_T = \frac{\eta(\varphi_1, T)}{\eta(\varphi_1, T_0)}$  и  $a_f(\varphi_1)$  — функция концентрации. Графическая зависимость  $-\frac{T-T_0}{\lg a_T} = f(T)$  представляет собою прямую линию, из наклона которой определяют  $g(\varphi_1, T_0)$ , а из отрезка, отсекаемого на оси ординат,  $a_f(\varphi_1)$ . Прямолинейность этой функции была подтверждена на примере системы поли-*n*-бутилметакрилат — диэтилфталат.

#### 4. Влияние природы растворителя на вязкость полимерных растворов

Влияние природы растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров наименее изучено, а в этом кроется самое существенное, а именно: межмолекулярное взаимодействие и его влияние на все реологические характеристики. Как уже указывалось, добавление малых легко подвижных молекул в полимер приводит к резкому увеличению текучести системы и увеличению свободного объема. Поэтому можно предположить, что при введении растворителей и пластификаторов в полимер вязкость и все свойства, зависящие от нее, должны изменяться пропорционально объемной доле растворителя, независимо от его природы, что, собственно, и следует из ряда теоретических уравнений. Первые исследования этого вопроса как будто подтвердили такую точку зрения. Так, Ферри с сотрудниками<sup>49-51</sup> при изучении растворов поливинилацетата в пяти, полиизобутилена в двух и полистирола в двух растворителях в области концентраций до весовой доли полимера  $\omega_2 = 0,5-0,6$  показали, что их вязкости при одинаковых объемных долях

близки и отличаются, если сравнивать растворы с одинаковыми весовыми долями\*.

Кроме ранее упомянутых работ, влияние природы растворителя на вязкость растворов полимеров исследовано в работах других авторов 26, 38, 42, 47, 59, но это производили либо в ограниченной области концентраций, либо с ограниченным кругом растворителей. Детально этот вопрос был изучен на примере растворов полиизобутилена в шести и полистирола в пяти жидкостях разной химической природы в широкой области составов в диапазоне температур от 20 до 50° 62, 64, 65, 69. Из этих работ следует, что вязкость растворов даже такого эластичного полимера, как полиизобутилен, цепи которого имеют только однотипные группы, зависит от природы растворителя. Особенно сильно влияет природа растворителя на вязкость растворов полимера, который в условиях опыта находится ниже  $T_c$ . Так, например, вязкость декалиновых и этилбензольных растворов атактического полистирола при 20° и равной объемной доле отличается в сотни раз.

С повышением температуры концентрационные кривые вязкости растворов в разных растворителях сближаются, и при температуре выше  $T_c$  самого полистирола вязкости декалиновых и этилбензольных растворов отличаются только на величину вязкости самих растворителей.

Понижение вязкости с ростом температуры происходит не одинаково в растворах в разных растворителях, т. е. теплота активации вязкого течения также зависит от природы растворителя. Существенно то обстоятельство, что как для растворов полиизобутилена, так и полистирола порядок в расположении кривых  $\lg \eta = f(C)$  и  $\Delta H_{\text{вязк.}} = f(C)$  одинаков. Это свидетельствует о том, что вязкость концентрированных растворов полимеров, так же как низкомолекулярных жидкостей и их смесей, определяется теплотой активации течения 19.

Некоторые исследователи 26, 42, 49–51 полагали, что вязкость раствора полимера обусловлена вязкостью самого растворителя. Действительно, из ряда работ 62, 64, 65, 69 следует, что вязкость растворов больше в наиболее вязком растворителе и меньше — в наименее вязком. Однако при 20° вязкости декалина и толуола (или этилбензола) отличаются в 5 раз; вязкости растворов в них полиизобутилена — в 12 раз, а полистирола — в сотни раз. Следовательно, различия вязкости растворов полимеров зависят от вязкости растворителя, но не сводятся к этому. Основная причина различия текучести растворов в разных растворителях — это взаимодействие между компонентами. Поэтому очень важны сопоставления значений вязкости с параметрами взаимодействия, которые, по возможности, должны производиться для одной и той же области концентраций.

Прежде всего речь идет о термодинамическом средстве полимера и растворителя, мерой которого могут служить разность химических потенциалов  $\Delta \mu_1$  или второй вириальный коэффициент  $A_2$ . Экспериментально определенные значения  $\Delta \mu_1$  и  $A_2$  свидетельствуют о том, что изоктан является хорошим растворителем полиизобутилена, а бутилпропионат — плохим 81. В области составов от  $\varphi_2 = 0,5$  до  $\varphi_2 = 1$  коэффициент

\* Уместно заметить, что при сравнении любых свойств растворов в разных растворителях нельзя пользоваться весовыми долями, величины которых зависят от плотности жидкости. Концентрацию раствора следует выражать в мольных или объемных долях. В первом случае сравниваются свойства растворов при одном и том же содержании молекул растворителя, во втором — при одинаковой степени заполнения объема разными по природе растворителями. Для такого свойства как вязкость правильное сравнение растворов равных объемных долей.



ты вязкости растворов в них полиизобутилена одинаковы. Декалин — плохой растворитель полистирола, а этилбензол — хороший. В первом вязкость и теплота активации на много больше, чем во втором. Но этилацетат тоже плохой растворитель полистирола, а вязкости этилацетатных и этилбензольных растворов близки. Таким образом, корреляция между коэффициентом вязкости раствора и термодинамическим сродством полимера к растворителю отсутствует. Поэтому для широкой области концентраций утверждение о том, что вязкость или теплота активации раствора в термодинамически более активном растворителе меньше или больше, чем в плохом растворителе, в общем виде неправильно.

Следует указать, что не наблюдается корреляции между вязкостью и теплотой растворения, т. е. изменением энтальпии. Зная величины разностей химического потенциала компонента  $\Delta\bar{\mu}_i$  и его парциальной энтальпии  $\Delta\bar{H}_i$ , можно рассчитать парциальную энтропию смешения  $\Delta\bar{S}_i$ :

$$\Delta\bar{\mu}_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i \quad (31)$$

Энтропия смешения, как известно, в значительной степени обусловлена гибкостью цепи полимера<sup>72, 75</sup>. При растворении гибких полимеров величина парциальной энтропии смешения растворителя  $\Delta\bar{S}_i$  всегда больше, чем при растворении полимеров с жесткими цепями, так как в первом случае число конформаций, которые цепи принимают в растворе, а следовательно, термодинамическая вероятность раствора больше, чем во втором.

Для раствора полиизобутилена значения  $\Delta\bar{S}_i$ , характеризующие гибкость цепей полимера, располагаются следующим образом: в толуоле > CCl<sub>4</sub> > изооктане = циклогексане<sup>81</sup>.

Таким образом, для растворов эластических полимеров взаимодействие с растворителем проявляется в изменении гибкости цепи. Вязкость раствора меньше в том растворителе, в котором цепь полимера более гибкая, что хорошо согласуется с общими теоретическими соображениями, изложенными выше. Однако при этом играет роль и вязкость самого растворителя, а иногда оба фактора могут действовать в противоположных направлениях. Так, вязкость CCl<sub>4</sub> в два раза больше вязкости изооктана, а гибкость цепи полиизобутилена в изооктановых растворах меньше, чем в растворе в CCl<sub>4</sub>. Оба фактора взаимно компенсируют друг друга, и вязкости обоих растворов одинаковы.

С повышением температуры скорость крутильных колебаний звеньев возрастает, кинетическая гибкость цепи полимера увеличивается, реализуется весь конформационный набор<sup>82</sup>, поэтому влияние природы растворителя сказывается меньше. При некоторой температуре и одинаковой вязкости растворителей вязкости растворов при одинаковых  $\varphi_2$  равны. Это отчетливо наблюдается для растворов полиэтилена при  $T > T_{\text{плвл}}$ : значения вязкостей растворов в декалине, додекане, ксилоле и моноклорбензоле ложатся на одну кривую<sup>69</sup>.

Таким образом, для вязкости растворов полимеров, находящихся при условии опыта выше  $T_g$ , может быть сформулировано общее положение: чем меньше вязкость растворителя и чем больше гибкость цепи полимера в данном растворителе, тем меньше вязкость раствора.

Значительно сложнее обстоит дело для растворов полимеров,  $T_g$  которых значительно выше температуры опыта и в особенности полимеров с полярными боковыми заместителями, сильно взаимодействующими как друг с другом, так и с молекулами растворителя. В этом случае для понимания влияния природы растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров требуется привлечение представлений о структуре растворов.

## II. НЬЮТОНОВСКАЯ ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ

Изучение вязкости, оптических и других свойств очень разбавленных растворов полимеров свидетельствуют о том, что изолированные макромолекулы принимают свернутые, клубкообразные формы, и движения их независимы друг от друга<sup>80</sup>. Такие представления справедливы только для очень разбавленных растворов. При увеличении концентрации макромолекулы взаимодействуют друг с другом. Возникают вопросы: какова концентрация раствора, при которой эти взаимодействия наблюдаются, и какова конформация взаимодействующих макромолекул.

Штаудингер<sup>83</sup> еще в 1931 г. выдвинул представление о «критической» концентрации, т. е. концентрации, при которой палочкообразные молекулы полимера начинают соприкасаться. Бойер и Спенсер<sup>84</sup> предлагают новое определение «критической концентрации» как концентрации, соответствующей плотной упаковке хаотических клубков. Согласно их расчетам, критическая концентрация зависит от молекулярного веса полимера и природы растворителя. Так, для растворов полистирола в бензоле  $C_{\text{крит.}} (\text{г}/100 \text{ мл}) = 30,6 \cdot M^{-1/2}$  и для растворов полистирола в метилэтилкетоне  $C_{\text{крит.}} = 69,1 \cdot M^{-1/2}$ . При значениях молекулярного веса  $\sim 10^6$ ,  $C_{\text{крит.}} = 0,03—0,06 \text{ г}/100 \text{ мл}$ , т. е. очень мала. Применяя модифицированные вискозиметры Оствальда с очень узкими капиллярами ( $d = 0,2 \text{ мм}$  и время истечения чистого растворителя 1600—3900 сек), Стритер и Бойер<sup>85</sup> обнаружили аномалии вязкости при больших разбавлениях. Полученные ими данные свидетельствуют о том, что зависимость приведенной вязкости от концентрации выражается прямой линией лишь до концентраций, больших, чем  $0,1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ , при дальнейшем разбавлении кривая резко загибается вверх: с дальнейшим увеличением разбавления ниже  $C = 0,002 \text{ г}/100 \text{ мл}$  кривая спадает вниз, образуя максимум. В результате проведенных опытов<sup>85</sup> были получены значения для критических концентраций  $0,03—0,07\%$ . В дальнейшем эти результаты были опровергнуты. Так, Франк<sup>86</sup> не обнаружил каких-либо аномалий на концентрационных кривых асимметрии светорассеяния этих же растворов. Было высказано предположение<sup>87</sup>, доказанное расчетами, что явления, наблюдаемые Бойером и сотрудниками, обусловлены адсорбцией молекул полимера на стенках вискозиметра, что приводит к уменьшению диаметра и концентрации раствора. Проводя опыты на вискозиметре с тремя капиллярами различных диаметров, автор нашел, что наибольшие аномалии наблюдаются для более узких капилляров. В пользу такого объяснения говорят и опыты Батцера<sup>88</sup> по изучению вязкости растворов поливинилхлоридов разной степени разветвленности. Таким образом, эффекты, наблюдаемые Стритером и Бойером, по видимому, не связаны с наличием критической концентрации.

За последние годы снова возрос интерес к этому вопросу. На основании исследований концентрационной зависимости плотности растворов поливинилацетата Хорт и Ринфрет<sup>89</sup> приходят к выводу о наличии «критической» концентрации, которая уменьшается от  $0,75 \text{ г}/100 \text{ мл}$  до  $0,09 \text{ г}/100 \text{ мл}$  при изменении молекулярного веса от 80 000 до 3 200 000. Из определений концентрационной зависимости теплот смешения поливинилацетата с метанолом и тетрахлорэтаном Перент и Ринфрет<sup>90</sup> получают значения критической концентрации значительно меньшее:  $\varphi_2 =$  от 0,02 до 0,005.

Нам представляется, что термин «критическая» не является удачным, так как свойства растворов с концентрацией обычно меняются непрерывно. Так называемые сингулярные точки на кривых свойство —

состав вызваны наличием специфических взаимодействий между компонентами<sup>91</sup>. Вызывают сомнения и опытные данные по скачкообразному изменению плотности при строго определенной концентрации. При аналогичных измерениях для растворов полистирола и полиизобутилена таких скачков не наблюдается<sup>76</sup>. Но не вызывает сомнения, что в определенной области концентраций, которая должна зависеть от молекулярного веса полимера и природы растворителя, макромолекулы взаимодействуют друг с другом, и в растворах имеются не единичные молекулы, а их агрегаты или ассоциаты. На эффект ассоциации полимеров даже в разбавленных растворах указано в ряде работ<sup>92-95</sup>. Силы взаимодействия в зависимости от природы полимера и растворителя, естественно, разные: в растворах поливинилхлорида, в полярных растворителях преобладает дипольное взаимодействие; в растворах полибутиленов в октане или хлороформе — дисперсионное взаимодействие, которое достаточно велико, если учесть эффект увеличения поляризуемости с длиной молекулы. Но это взаимодействие всегда имеется, и ассоциаты образуются.

Возникает вопрос: что собой представляют эти ассоциаты, как расположены в них макромолекулы, какова их конформация. Если в первой работе Бойер и Спенсер предполагали, что клубки соприкасаются в неизменной форме, то в последующем они вынуждены были предположить, что при взаимодействии молекулярные клубки распутываются или разматываются. Необходимость такого разматывания следует из наших знаний структурных особенностей самих полимеров, которые часто получаются из растворов путем их концентрирования. За исключением определенных, так называемых глобулярных полимеров, в самих полимерах неизменных клубкообразных образований не содержится. Согласно предположениям, существовавшим до недавнего времени, аморфный полимер представляет собою совокупность взаимно перепутанных более или менее распрямленных цепей, а в кристаллическом полимере чередуются упорядоченные области и области перепутанных цепей. Модель перепутанных цепей нашла свое отражение и в теории вязкости концентрированных растворов, основное положение которой состоит в том, что все цепи взаимно переплетены по типу клубка запутанных веревок. Число этих переплетений тем больше, чем выше молекулярный вес полимера.

Однако, как впервые показали Каргин, Китайгородский и Слонимский<sup>96</sup>, представления о перепутанных цепях не отвечают реальному полимеру. В настоящее время показано огромное многообразие так называемых надмолекулярных структур в полимере, выяснено, что и в аморфном состоянии полимеры имеют упорядоченную пачечную структуру<sup>97</sup>. Образованию пачек цепей, наблюдаемых в аморфных полимерах, обязательно предшествует их распрямление и взаимная ориентация.

Если в очень разбавленных растворах присутствуют молекулярные клубки, а в самом полимере цепи распрямлены, то прежде всего следует ожидать развертывания (разматывания) клубка с увеличением концентрации раствора, что подтверждается электронномикроскопическим исследованием растворов поли- $\alpha$ -бутилена<sup>98</sup>. В качестве растворителя использовали канифоль — вещество, обладающее температурой стеклования выше комнатной, таким образом, структура раствора при исследовании была заморожена. Было найдено, что в растворах поли- $\alpha$ -бутилена в пределах концентраций 0,1—0,5% молекулы находятся в распрямленном состоянии и взаимодействуют друг с другом с образованием весьма упорядоченных образований. Эти опыты свидетельствуют о том,

что единичные клубкообразные макромолекулы могут быть только в более разбавленных растворах.

К сожалению, изучить структуру более концентрированных растворов при помощи электронного микроскопа в настоящее время не представляется возможным, поэтому особую роль играют косвенные методы исследования, такие как светорассеяние и вязкость. Исследования вязкости растворов полиэлектролитов впервые дали указание на разворачивание их цепей при увеличении концентрации и степени ионизации<sup>99</sup>. Резкое увеличение вязкости, связанное с концентрацией водных растворов полиметакриловой кислоты, Зубов и Липатов объясняют разворачиванием молекулярных цепей и образованием надмолекулярных структур<sup>100</sup>. Такое же разворачивание молекулярных клубков происходит и в растворах полимерных неэлектролитов.

Недавно была сделана попытка оценить форму взаимодействующих макромолекул путем сравнения концентрационной зависимости относительной вязкости для растворов полимеров и суспензий жестких сферических частиц<sup>101</sup>. Из полученных данных следует, что для вторых ог-

ношение  $\frac{\lg \eta_{\text{отн.}}}{C}$  ( $\eta_{\text{отн.}}$  — относительная вязкость) с увеличением концентрации закономерно возрастает, для первых — уменьшается. Указанное различие автор объясняет разным механизмом взаимодействия. При столкновении двух жестких сфер образуются «гантели», которые увеличивают вязкость больше, чем каждая сфера в отдельности. При столкновении же двух полимерных молекул образуются молекулярные агрегаты, увеличивающие вязкость в меньшей степени, чем две отдельные макромолекулы. Аналогичные выводы об изменении формы взаимодействующих частиц на основании вязкостных данных сделаны в работах Марона с сотрудниками<sup>102, 103</sup>.

Таким образом, с увеличением концентрации раствора полимера молекулярные клубки разворачиваются, и взаимодействуют друг с другом более или менее распрямленные цепи. Это сопровождается резким возрастанием светорассеяния раствора, которое с дальнейшим увеличением концентрации уменьшается<sup>104</sup>.

Уменьшение светорассеяния раствора с концентрацией сопровождается резким возрастанием вязкости, что, по-видимому, обусловлено образованием в растворе сплошной неупорядоченной сетки. Но эта сетка образована не переплетением и запутыванием длинных цепеобразных молекул, а агрегатами, состоящими из более или менее распрямленных цепей. Переплетение и запутывание макромолекул в растворе, также как и в полимерах, маловероятно, так как при этом невозможно объяснить сравнительно быстрое установление равновесия в растворах при изменении температуры или концентрации. Время релаксации цепей очень велико, и процессы распутывания должны были бы происходить чрезвычайно медленно. В действительности, например, вблизи температуры фазового расслоения мутный раствор мгновенно становится прозрачным, что соответствует появлению максимума на политерме вязкости<sup>105, 106</sup>. Это свидетельствует о существовании в растворе агрегатов, которые быстро перегруппировываются при изменении температуры.

При увеличении концентрации раствора степень агрегации возрастает, сетка становится более упорядоченной, флуктуации концентрации уменьшаются. Это сопровождается непрерывным увеличением вязкости и уменьшением интенсивности избыточного светорассеяния.

Нелинейный характер изменения теплот активации вязкости течения растворов полимеров и резкое возрастание значений  $\Delta H_{\text{вязк.}}$  при

$\varphi_2 > 0,5$  указывает на существование области концентраций с очень большим межцепным взаимодействием. В этой области составов, по-видимому, мы имеем дело с высокоупорядоченными надмолекулярными структурами, которые наблюдаются в самих полимерах.

На основе представлений о пачках или «пучках» цепей в растворах Хираи<sup>107</sup> вывел теоретическую зависимость теплоты активации вязкого течения от концентрации и молекулярного веса полимера, которая полностью совпадает с экспериментальными кривыми, приведенными на рис. 10.

Таким образом, весь имеющийся опытный материал по вязкости и светорассеянию концентрированных полимерных растворов указывает на существование в растворах полимеров нескольких областей концентрации, отличающихся степенью упорядоченности и конформацией цепей: 1) область разбавленных растворов, в которой с увеличением  $\varphi_2$  происходит разворачивание молекулярных клубков и их агрегирование; 2) область концентраций, в которой агрегаты образуют сплошную сетку, упорядоченность которой возрастает с ростом  $\varphi_2$  и 3) область очень концентрированных растворов, в которой образуются высокоупорядоченные надмолекулярные структуры. Все указанные области превращения растворов обратимы как при концентрировании, так и при разбавлении.

Так, при соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью молекулы последней проникают только между упорядоченными надмолекулярными структурами (межпачечное набухание). Это происходит в случае хороших и плохих растворителей. В зависимости от размеров молекул последних и их сродства к полимеру разрушение пачек может происходить по-разному, следовательно, размеры надмолекулярных структур при одном и том же значении  $\varphi_2$  зависят от природы растворителя. В декалиновых растворах полистирола надмолекулярные структуры мало разрушены, в этилбензольных — значительно больше; вязкость первых растворов при 25° значительно больше вязкости вторых. В области высоких концентраций вязкости растворов полиизобутилена в хорошем растворителе — изооктане и в плохом растворителе — бутилпропионате — одинаковы. Это также свидетельствует о проникновении молекул этих жидкостей только между пачками, существование которых для каучукообразных полимеров доказано<sup>108</sup>. Бутилпропионат внутрь пачек не проникает, набухание ограничено. Изооктан проникает внутрь пачек, последние распадаются, упорядоченность уменьшается. При некоторой концентрации, тем меньшей, чем лучше растворитель, макромолекулы постепенно сворачиваются и только при очень низких концентрациях можно ожидать образования изолированных клубкообразных макромолекул.

Все вышеизложенное хорошо согласуется с недавно развитыми Каргиным и Козловым<sup>109, 110</sup> представлениями о межпачечной пластификации и свидетельствует об общности механизма течения полимеров и их концентрированных растворов. Согласно общепринятым представлениям, основанным на близости теплот активаций вязкого течения полимеров и низкомолекулярных жидкостей, элементарной единицей течения полимера является сегмент цепи. Однако теплоты активации полимеров и их концентрированных растворов на 1 порядок, а для стеклообразных полимеров на 2 порядка больше, чем теплоты активации жидкостей. Это свидетельствует о том, что перескоки совершают не отдельные сегменты, а отрезки пачек, т. е. вязкотекучие свойства обусловлены коллективным движением цепей<sup>1</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, ИЛ, М., 1963.
2. W. Philippoff, *Kolloid-Ztschr.*, **71**, 7 (1935).
3. W. Philippoff, K. Hess, Ber., **70**, 639 (1937).
4. E. Jenkel, K. Ueberreiter, *Ztschr. phys. Chem.*, **A182**, 361 (1938).
5. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, *ЖТФ*, **9**, 1250 (1939).
6. J. D. Brodnyan, F. H. Gaskins, W. Philippoff, *Trans. Soc. Rheology*, **1**, 109 (1957).
7. Г. М. Бартнев, *Высокомолекулярное соединение*, **6**, 2155 (1964).
8. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Каргин, *ДАН*, **150**, 574 (1963); **154**, 890 (1964).
9. А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, *Коллоид. ж.*, **27**, 234 (1965).
10. T. G. Fox, R. J. Flory, *J. Phys. a. Colloid Chem.*, **55**, 221 (1951).
11. T. G. Fox, S. Loshaek, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1080 (1955); см. перев. Пробл. соврем. физики, **1956**, № 12, 33.
12. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955); см. перев. Пробл. соврем. физики, **1956**, № 12, 20.
13. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, ГИФМЛ, М., 1961.
14. Я. И. Френкель, Собр. избр. трудов, т. 3, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
15. G. Kanig, *Kolloid-Ztschr. u. Polymere*, **190**, 1 (1963).
16. А. И. Бачинский, *Ztschr. phys. Chem.*, **84**, 643 (1913).
17. A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951); **23**, 236 (1952).
18. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
19. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
20. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лошек, сб. Реология, под ред. Ф. Эйриха, ИЛ, М., гл. 12, 1962.
21. F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952); *J. Polymer Sci.*, **43**, 527 (1960); *J. Chem. Phys.*, **25**, 599 (1956); см. перев. Сб. Физика полимеров, ИЛ, М., 1960, стр. 75.
22. F. Bueche, *Physical Properties of Polymers* Interscience Publishers, N. Y., London, 1962.
23. П. А. Ребиндер, А. С. Колбановская, *Коллоид. ж.*, **12**, 194 (1950).
24. A. B. Bestul, H. V. Belcher, *J. Colloid Sci.*, **5**, 303 (1950).
25. L. H. Cragg, L. M. Faichney, H. T. Olds, *Canad. J. Res.*, **26B**, 551 (1948).
26. D. J. Streeter, R. F. Boyer, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1791 (1951).
27. D. J. Plazek, J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **60**, 289 (1956).
28. M. Katayama, K. Sakaba, *Chem. High Polymer (Japan)*, **13**, 152 (1956).
29. S. Onogi, J. Hamana, H. Hirai, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1503 (1958).
30. J. Sone, J. Sakurada, *Chem. High Polymer (Japan)*, **10**, 206 (1953).
31. M. Matsumoto, J. Oyanagi, *J. Polymer Sci.*, **26**, 389 (1957).
32. J. Oyanagi, *Chem. High Polymer (Japan)*, **15**, 31 (1958).
33. J. Oyanagi, M. Matsumoto, *J. Colloid Sci.*, **17**, 426 (1962).
34. Т. И. Зацепина, А. А. Трапезников, *Высокомолекулярное соединение*, **3**, 113 (1961).
35. А. А. Трапезников, Т. В. Ассонова, *Коллоид. ж.*, **21**, 485 (1959).
36. Э. А. Пакшвер, Б. Э. Геллер, Г. В. Виноградов, *Хим. волокна*, **1959**, № 2, 21.
37. В. К. Пшедецкая, Б. Э. Геллер, Там же, **1961**, № 2, 15.
38. Б. Э. Геллер, Химия и технология хлоринированного волокна. Гизлегпром., М., 1958.
39. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, *Высокомолекулярное соединение*, **1**, 88 (1959).
40. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Там же, **1**, 432 (1959).
41. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Там же, **1**, 1655 (1959).
42. К. С. Ахмедов, И. Н. Шпилевская, *Узб. хим. ж.*, **1960**, № 2, 19.
43. И. Н. Шпилевская, Автореф. канд. дис., Ташкент, 1961.
44. M. Takahashi, *Chem. High Polymer (Japan)*, **19**, 16 (1962).
45. H. Asai, Там же, **19**, 19 (1962).
46. S. Yugushi, Там же, **19**, 113 (1962).
47. R. S. Spenser, J. L. Williams, *J. Colloid Sci.*, **2**, 115 (1947).
48. J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1330 (1942).
49. J. D. Ferry, E. L. Foster, G. V. Browning, W. M. Sawyer, *J. Colloid Sci.*, **6**, 378 (1951).
50. M. F. Johnson, W. W. Evans, J. Jordan, J. D. Ferry, Там же, **7**, 498 (1952).
51. J. D. Ferry, L. D. Grandine, мл., D. C. Udy, Там же, **8**, 529 (1953).
52. R. F. Landel, J. W. Berge, J. D. Ferry, Там же, **12**, 400 (1957).
53. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, *Коллоид. ж.*, **18**, 429 (1956).
54. P. J. Flory, *J. Phys. Chem.*, **46**, 870 (1942).
55. A. B. Bestul, H. V. Belcher, F. A. Quinn, мл., C. V. Bryant, Там же, **56**, 432 (1952).

56. F. Bueche, J. Appl. Phys., **24**, 423 (1953).
57. F. Bueche, Там же, **26**, 738 (1955).
58. F. Bueche, Там же, **30**, 1114 (1959).
59. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., **50**, 379 (1961).
60. H. Nakayasi, T. G. Fox, Trans. Soc. Rheology, **5**, 381 (1961).
61. W. F. Busse, R. Longworth, J. Polymer Sci., **58**, 49 (1962).
62. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, ДАН, **145**, 136 (1962).
63. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Н. Г. Траянова, Там же, **151**, 140 (1963).
64. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомол. соед., **5**, 432 (1963).
65. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Там же, **5**, 1404 (1963).
66. H. Fujita, E. Maekawa, J. Phys. Chem., **66**, 1053 (1962).
67. A. Teramoto, R. Okada, H. Fujita, Там же, **67**, 1228 (1963).
68. A. Kishimoto, J. Polymer Sci., **A2**, 1421 (1964).
69. В. Е. Древаль, Диссертация, Свердловск, 1963.
70. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., **21**, 581 (1950).
71. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3113 (1940).
72. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, М., 1960.
73. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Chem. Phys., **34**, 393 (1961).
74. F. N. Kelley, F. Bueche, J. Polymer Sci., **50**, 549 (1961).
75. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
76. А. А. Тагер, А. Смирнова, Н. Сысуева, Научные докл. высшей школы. Химия и хим. технол., **1958**, № 1, 135.
77. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer, **3**, 11 (1962).
78. R. Naito, J. Ukida, T. Komianami, Chem. High Polymer (Japan), **14**, 117 (1957).
79. R. Naito, Там же, **15**, 191, 195 (1958).
80. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
81. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, В. Е. Древаль, О. В. Нечаева, Высокомол. соед., **5**, 94 (1963).
82. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Там же, **6**, 1190 (1964); ДАН, **143**, 590 (1962).
83. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Химтестрет, Л., 1935, стр. 184.
84. R. F. Boyer, R. S. Spencer, J. Polymer Sci., **5**, 375 (1950).
85. D. J. Streeter, R. F. Boyer, Там же, **14**, 5 (1954).
86. H. R. Frank, Там же, **17**, 130 (1955).
87. О. Е. Оһрп, Там же, **17**, 137 (1955).
88. H. Batzer, Makromol. Chem., **12**, 145 (1954).
89. A. Horth, M. Rinfret, J. Am. Chem. Soc., **77**, 503 (1955).
90. M. Parent, M. Rinfret, Canad. J. Chem., **33**, 971 (1955).
91. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
92. S. Newman, W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., **60**, 648 (1956).
93. P. Tremontozzi, J. Polymer Sci., **36**, 113 (1959).
94. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. П. Чернова-Иванова, Г. Г. Карташова, ДАН, **148**, 384 (1963).
95. J. Henstenberg, E. Schuch, Makromol. Chem., **74**, 55 (1964).
96. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоид. ж., **19**, 131 (1957).
97. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, М., 1963.
98. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, ДАН, **159**, 885 (1964).
99. A. Katchalsky, J. Polymer Sci., **6**, 145; **7**, 393 (1951); **12**, 159 (1954).
100. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Е. А. Андриющенко, Коллоид. ж., **21**, 598 (1959).
101. T. Gillespie, J. Polymer Sci., **C1**, 31 (1963).
102. S. H. Maron, N. Nakajama, J. M. Krieger, J. Polymer Sci., **37**, 1 (1959).
103. S. H. Maron, T. T. Chiu, Там же, **A1**, 2051 (1963).
104. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомол. соед., **6**, 1901 (1964).
105. P. Debye, B. Chu, D. Woermann, J. Polymer Sci., **A1**, 249 (1963).
106. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Т. Хабарова, Высокомол. соед. **6**, 1593 (1964).
107. N. Hirai, J. Polymer Sci., **39**, 435 (1959); **40**, 255 (1959).
108. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, ДАН, **144**, 1089 (1962).
109. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, ДАН, **148**, 886 (1963).
110. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 660 (1964).

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Успехи химии» помещает статьи, посвященные успехам и итогам во всех областях теоретической химии и научных основ химической технологии. Редакция обращает внимание авторов на то, что обзорные статьи должны отличаться комплексностью изложения материала, они должны быть написаны хорошим, живым, литературным стилем и, по возможности, ярко и увлекательно излагать обобщающие выводы автора. Обзоры должны носить творческий характер, а не представлять механическую смесь из аннотаций и рефератов отдельных работ. Точка зрения автора на излагаемый им материал должна быть выражена достаточно ясно. Объем представляемых статей не должен превышать 50 стр. машинописного текста, включая список литературы, рисунки, таблицы и подписи к рисункам. Редакция оставляет за собой право значительно сокращать представленные статьи, возвращать, в случае необходимости, статью автору для переработки или значительного сокращения. Несоблюдение автором установленного для этого срока ведет к автоматическому исключению рукописи из редакционных планов. По своей форме статьи должны удовлетворять следующим требованиям.

Представляемые в редакцию статьи должны быть тщательно отредактированы в рукописи. Никакие исправления в корректуре против рукописи не допускаются.

Вся рукопись, в том числе примечания и литература, должна быть четко переписана на машинке на одной стороне листа с двумя интервалами. С левой стороны листа должны быть оставлены чистые поля (3—4 см.). В редакцию посылаются два экземпляра статьи. Страницы рукописи должны быть пронумерованы единой нумерацией, включая основной текст, таблицы, литературу и т. п. Обозначение одним номером нескольких страниц (например: 21а, 21б) не допускается. В конце рукописи должен быть обязательно указан точный адрес автора.

Таблицы должны быть полностью приведены в соответствующих местах текста.

Все формулы и буквенные обозначения величин должны быть тщательно и четко написаны чернилами (не красными) от руки; при этом должна отчетливо выявляться разница между прописными и строчными буквами, между надстрочными и подстрочными обозначениями, между знаками русского, латинского и греческого алфавитов. Особенно четко должны быть написаны химические формулы.

Рисунки должны быть даны в совершенно отчетливом виде и выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Все обозначения на рисунках и графиках должны быть сделаны по-русски и выполнены тушью. Пояснения к рисункам следует выносить в подпись, не загружая графики текстом. На полях рукописи указывается место рисунка, а в тексте на него дается ссылка. Фотографии печатаются только в случае абсолютной необходимости, причем они должны быть контрастными и черных тонов. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены: фамилия автора, заглавие статьи, номер рисунка и страница рукописи, к которой относится рисунок.

Иностранные фамилии даются в тексте в русской, а в списке литературы в иностранной транскрипции. Для некоторых английских, японских и других фамилий, допускающих двойственное произношение, после фамилии, написанной на русском языке, можно указать в скобках оригинальную транскрипцию.

Все литературные ссылки должны быть собраны в конце статьи в порядке их упоминания в тексте. Редакция обращает особое внимание авторов на то обстоятельство, что в журнале «Успехи химии» установлен следующий порядок оформления ссылок: после названия журнала — том (подчеркнуть!), страницы, год в скобках. Пример: А. Е. Киселев. Успехи хим., **14**, 367 (1947), если журнал не имеет тома, то год ставится впереди (J. Chem. Soc., 1958, 808). Номер выпуска ставится, если журнал нумеруется в каждом выпуске с первой страницы. При наличии нескольких авторов их фамилии отделяются запятыми. Каждый номер ссылки должен относиться только к одной работе. Для книг должны быть указаны место и год издания и наименование издательства. В тексте литературные ссылки обозначаются надстрочной цифрой без скобок. Пример: «Как было показано Кижнером<sup>6</sup>». Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные материалы. В ссылках на патенты необходимо указать, где они опубликованы и год патентования.

При написании статьи следует придерживаться терминологии, принятой в реферативном журнале «Химия». Рукопись должна быть размечена в соответствии с «Правилами для авторов», составленными издательством «Наука».

Никакие сокращения слов и названий, как правило, не допускаются, за исключением общепринятых сокращений — мер (только после цифр), химических, физических и математических величин и терминов и следующих сокращений: т. е., и т. д., и т. п., и др.

Рукописи, оформленные без соблюдения настоящей инструкции, не будут рассматриваться редакцией.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.