

УДК 541.64 : 539.55

ИЗМЕНЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

А. Я. Малкин

Рассмотрены литературные данные, касающиеся изменений реологических свойств расплавов и растворов полимеров при различных химических превращениях: полимеризации, вулканизации, отверждении, желатинизации. Подробно обсуждены экспериментальные методы, используемые для реологических исследований химически нестабильных полимерных систем. Показано, что изменения реологических свойств должны рассматриваться во взаимосвязи с химической кинетикой соответствующих процессов. Указаны технологические аспекты обсуждаемой проблемы.

Библиография — 132 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	137
II. Методы исследования и области их применения	138
III. Полимеризация и поликонденсация	140
IV. Вулканизация эластомеров и отверждение реактопластов	145
V. Желатинизация	154

I. ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и композиции на их основе представляют собой интереснейший объект приложения разнообразных физико-химических методов исследования. В значительной степени это связано с тем, что в этом классе материалов легко осуществляется изменение показателей свойств на многие десятичные порядки. Соответственно измерение тех или иных характеристик является чувствительным средством физико-химического анализа материала. Ярким примером в этом отношении оказываются реологические свойства полимеров, в высшей степени чувствительные к длине полимерной цепи, ее строению, молекулярно-массовому распределению и содержанию полимера в исследуемой системе (растворе или наполненной композиции).

Общие закономерности проявления реологических свойств полимерных систем в зависимости от основных определяющих параметров в настоящее время изучены довольно детально и обобщены в ряде монографий¹⁻³, причем важным достижением последнего десятилетия было проведение измерений на специально синтезированных для этой цели рядах монодисперсных полимеров и их модельных смесях⁴⁻¹⁰, а также обобщение многочисленных и многообразных экспериментальных данных по реологическим свойствам растворов различных полимеров в разных растворителях во всем возможном диапазоне составов¹¹⁻¹⁸.

Многочисленные работы последнего десятилетия дали надежный фундамент для общего количественного описания реологии полимеров. Общей задачей этих работ было стремление к постановке исследований на возможно более рафинированных объектах. Хотя методически такой подход труден, он оправдывается сравнительной легкостью и однозначностью трактовки экспериментальных результатов. В то же время этот подход оставляет в стороне ряд важных классов полимерных материа-

лов. Среди них особо должны быть выделены полимеры или полимерные системы, свойства которых непрерывно изменяются во времени, причем существенны два обстоятельства: во-первых, эти изменения происходят за время, сопоставимое с длительностью наблюдения, и, во-вторых, они функционально присущи определенным полимерным материалам, предопределяя их технологическое значение. Количество различных случаев, отвечающих этим условиям, довольно велико, ибо с изменяющимися во времени системами приходится сталкиваться в различных областях химической технологии полимеров.

В принципе можно указать на два механизма изменения реологических свойств материала во времени: это химические превращения и физические явления. Ниже будут рассматриваться только ситуации, связанные с происходящими в экспериментальной шкале времени химическими реакциями, которые приводят либо к образованию линейных полимеров, либо к превращению линейных полимеров (или олигомеров) в трехмерные сетки. К последнему случаю примыкает желатинизация (гелеобразование), в процессе которой физические превращения (и прежде всего кристаллизация) могут сочетаться с химическими реакциями.

II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Изучение реологических свойств химически нестабильных систем в процессах образования и превращения полимеров представляет собой довольно новую область исследований, развивающуюся на основе традиционной реологии полимеров. Естественно поэтому, что в ходе этого развития широко используются обычные методы реологии с присущими им экспериментальной техникой и приемами обработки результатов измерений. Однако необходимость непрерывного контроля за состоянием системы обуславливает постепенную модификацию существующей экспериментальной аппаратуры.

Реология полимеров в методическом отношении базируется на стационарных и нестационарных способах измерений. Принципы и экспериментальные приемы, относящиеся к нестационарным методам, подробно описаны в¹⁹. Из них для изучения реологически нестабильных систем распространение получили только динамические методы. Суть этих методов состоит в том, что исследуемый образец подвергается гармоническому деформированию с заданной частотой ω и изучается отклик материала на это воздействие, трактуемый в терминах модуля упругости при сдвиге G и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$, зависящих от ω и, в случае нестабильных систем, от времени t .

Весьма своеобразное применение получили также релаксационные методы, которые было предложено²⁰ применять для контроля за ходом химических превращений в резинах под действием приложенного напряжения. Это методическое направление, однако широкого распространения не получило. Другие нестационарные методы изучения вязкоупругих свойств полимеров не использовались применительно к химически нестабильным системам, по-видимому, из-за принципиальной трудности разделения временных эффектов, обусловленных, с одной стороны, релаксационными явлениями, и с другой — химическими превращениями.

Нестационарные (динамические) методы изучения химических превращений используются в следующих случаях: 1) для контроля за начальной стадией полимеризации, для чего используются прежде всего вибрационные вискозиметры; в этом отношении эти методы ничем не отличаются от обычных методов вискозиметрии²¹; 2) для исследования

начальных стадий вулканизации резиновых смесей; для этой цели обычно используются методы низкочастотных вынужденных колебаний, причем развитие этого направления привело к созданию промышленных приборов и стандартизованных методов; 3) для изучения отверждения реактопластов и олигомеров; это направление широко представлено в практике научных исследований и для его реализации используется весь набор современных динамических методов измерения; 4) для оценки термостабильности различных полимеров и для исследования высокотемпературных превращений, приводящих к получению неплавких и нерастворимых смол.

Известно довольно много конструкций и измерительных схем, в которых для перечисленных выше случаев используются различные приборы, работающие в динамическом режиме нагружения на самых различных частотах — от инфразвуковых, до ультразвуковых. В принципе для этой цели используются многообразные известные конструкции¹⁹. Однако практическая важность термостойких полимеров и методические трудности, связанные с приготовлением образцов для исследований, привели к созданию особого метода — анализа торсионных колебаний пропитанных нитей (метод ТВА)²²⁻²⁵.

Этот метод состоит в том, что исследуемый полимер готовится в виде раствора, которым пропитывают торсион, представляющий собой пучок волокон (нитей). Затем растворитель удаляют и проводят обычные измерения модуля упругости и механических потерь на нити с нанесенным полимером и для сравнения на чистой нити в сканирующем по температуре или в изотермическом режимах. О свойствах полимера делают вывод дифференциальным методом, а наблюдаемые изменения измеряемых показателей служат надежным методом контроля за изменением состояния исследуемого материала. Удобство нанесения полимера, ограниченность требований к объему исследуемого полимера, легкость смены торсиона, надежность поддержания заданного температурного режима в сочетании с предложенными²⁴ автоматизированными методами обработки экспериментальных данных обусловливают важные преимущества этого метода по сравнению с традиционными динамическими методами исследования полимеров и перспективность его использования в лабораторной практике, особенно для исследования вновь синтезируемых полимеров.

Стационарные способы измерения — это по существу вискозиметрия^{21, 26}, осложненная тем, что полимерные системы являются не вязкими жидкостями, а вязкоупругими средами¹. Вискозиметрические методы могут использоваться тогда, когда исследуемый объект обладает способностью течь, а их применение для изучения химических превращений возможно тогда, когда переходный период, предшествующий установлению стационарного течения и обусловленный как вязкоупругими, так и тиксотропными явлениями (см. ²⁷⁻³¹), существенно меньше характерного времени химической реакции. В этом случае полезными оказываются многие традиционные методы вискозиметрии. При этом, однако, возникают следующие существенные трудности: деформирование, создаваемое в вискозиметре любого типа, само может оказаться определенное влияние на ход химической реакции, и его интенсивность зависит от скорости деформации; если реакция протекает со значительным тепловыделением, то необходимо обратить особое внимание на поддержание контролируемых (например, изотермических) условий измерения; во многих случаях химические превращения в полимерах сопровождаются изменением вязкости в сотни и тысячи раз, так что прибор должен обладать возмож-

ностью измерять вязкость исследуемой среды в очень широком диапазоне ее изменения.

Методы вискозиметрии используются в технологической практике для: 1) оценки длительности периода сохранения текучего состояния резиновых смесей (применяют различные типы «вискозиметров Муни»³², некоторые способы их применения стандартизованы в ряде стран, в частности, в США—ASTM D 1246 и др.; в СССР также действует ГОСТ 10722 на «метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации» резиновых смесей); 2) для характеристики «живучести» реактопластов (для этой цели применяют разработанный в СССР ротационный вискозиметр^{33, 34}; прибор такого типа выпускается также в ФРГ фирмой «Гетферт»; другие экспериментальные методы, используемые для этой цели, описаны в³⁵).

Очень ограниченное распространение получили вискозиметрические методы в технологии синтеза полимеров (отдельные примеры можно найти в^{36, 37}), хотя принципиальная очевидность и важность их использования вытекают из исключительно высокой чувствительности показателей реологических свойств к составу полимерной системы и к строению макромолекулярной цепи. Для контроля процессов полимеризации, как правило, применяют традиционные вискозиметрические методы и приборы. Однако задача изучения быстро протекающих реакций полимеризации, в частности оценка индукционного периода и вообще начальных стадий, может потребовать разработки сканирующих методов контроля вязкости³⁸.

Весьма перспективным для исследования процессов, начинающихся со стадии маловязкой жидкости и завершающихся выделением твердого продукта, является использование приборов, в которых сочетаются вискозиметрический и динамический методы измерения, так что весь цикл исследования процесса отверждения может быть проведен на одном образце небольшого размера. В настоящее время приборы такого типа созданы в Великобритании (реогониометр Вейссенберга, выпускаемый фирмой «Сангамо» в ряде модификаций), США (динамический спектрометр фирмы «Реометрикс») и в СССР³⁹. Аналогичный прибор разработан также для резиновых смесей⁴⁰.

III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Изменение вязкости и всего комплекса вязкоупругих свойств полимерной системы в процессе роста цепи представляется весьма наглядным в свете существования очень сильной зависимости параметров, определяющих эти свойства, от молекулярной массы и концентрации полимера в растворе¹⁻³, а также существования критических точек, в которых меняется даже характер этих зависимостей^{1, 18, 41, 42}. Действительно, имеющиеся в литературе результаты количественного исследования изменений вязкости показали, что в реальных случаях вязкость реакционной массы в процессе полимеризации изменяется на многие десятичные порядки.

Весьма показательны в этом отношении данные, полученные при измерении вязкости полимеров в собственном мономере. Предложенная для этой цели экспериментальная техника обеспечивает возможность слежения за ходом полимеризации дилатометрическим методом с одновременным измерением вязкости^{43, 44}. Проведенные для полимеризующегося метилметакрилата измерения показали⁴⁵, что вязкость η реакционной массы связана с глубиной превращения β степенной зависимостью:

$$\eta = K\beta^n, \quad (1)$$

где константы K и n определяются составом реакционной массы (концентрацией инициатора и содержанием регулятора длины цепи), но во всех случаях характерными являются очень высокие значения показателя n , близкие к 10. Аналогичным образом описывается зависимость $\eta(\beta)$ при полимеризации бутилметакрилата, хотя для этого случая может быть более четко, чем для метилметакрилата, определена область перехода к концентрированным растворам высокомолекулярных продуктов при некотором критическом значении β ⁴⁶.

Чрезвычайно резкое нарастание вязкости наблюдалось также при сополимеризации бутилметакрилата с метакриловой кислотой, хотя для этой системы обсуждаемый эффект в очень сильной степени зависит от состава сополимеризующейся системы, а в начальной стадии процесса наблюдается индукционный период существования почти неизменяющейся вязкости⁴⁷. Впрочем, решение вопроса о наличии индукционного периода в известной мере зависит от способа представления экспериментальных результатов, что хорошо видно при сравнении одних и тех же данных, изображенных в линейной⁴⁸ или в логарифмической⁴⁵ шкалах. Но несомненно, что во всех упомянутых случаях радикальной полимеризации зависимость $\eta(\beta)$, подобно обычным зависимостям вязкости растворов полимеров от молекулярной массы и концентрации, состоит из двух участков — начального, когда зависимость $\eta(\beta)$ выражена относительно слабо, и основного, когда при значительной глубине превращения зависимость $\eta(\beta)$ оказывается чрезвычайно резкой, и показатель степени n достигает очень больших значений.

Весьма интересные экспериментальные данные, иллюстрирующие характер изменения вязкости при полимеризации акриловых мономеров в присутствии наполнителей, приводятся в работах⁴⁹⁻⁵³, в которых также наблюдалось изменение темпа нарастания вязкости при достижении некоторой степени конверсии. Одновременно было показано, что нарастание вязкости сопровождается резким изменением всего комплекса реологических свойств полимеризующейся системы, включая усиление проявления высокоэластичности раствора, свидетельствующее об интенсивном структурообразовании на некоторой степени превращения.

Замедленный вначале и затем чрезвычайно резкий рост вязкости реакционной массы наблюдался при исследовании полимеризации стирола в собственном мономере, протекающей также по радикальному механизму⁵⁴ (данные этой работы особенно интересно сопоставить с результатами исследования реологических свойств модельной системы растворов полистирола различной молекулярной массы в стироле⁵⁵, что позволяет высказать физически обоснованные суждения о природе реологических превращений при полимеризации). Полученные в работе⁵⁴ экспериментальные данные описывались экспоненциальной зависимостью вязкости от глубины превращения, а результаты реологических исследований растворов полистирола — степенными функциями⁵⁵.

Для целей настоящего рассмотрения существенно подчеркнуть, что использование единого параметра — глубины превращения — для описания характера изменения вязкости оказалось вполне справедливым для радикальной полимеризации, происходящей в гомогенных условиях.

К сожалению, очень интересные и выразительные результаты цитируемых работ не были сопоставлены с кинетикой и с особенностями механизма процесса полимеризации, что позволило бы высказать обоснованные суждения об относительной роли основных определяющих параметров — концентрации катализитической системы, температуры, изменения молекулярной массы образующегося продукта и его содержания в реакционной массе на различных стадиях полимеризации.

Монотонный характер изменения вязкости при полимеризации характерен только для гомогенного процесса. Различные физико-химические эффекты, такие как разделение или инверсия фаз при некоторой глубине превращения, образование гетерогенной системы, существенно усложняют картину изменения реологических свойств реакционной массы. Весьма показательным примером в этом отношении является получение ударопрочного полистирола. Важным элементом этого процесса является эффект обращения фаз, когда при некоторой степени конверсии стирола в полимер происходит переход от системы, в которой непрерывной фазой является раствор каучука в стироле, к системе, в которой каучук оказывается диспергированным в другой, вновь образующейся непрерывной фазе — растворе полистирола в стироле. Условия и момент образования фаз важны, если не решающим, образом влияют на физико-механические свойства, т. е. качество образующегося продукта.

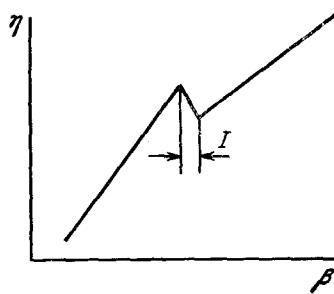


Рис. 1

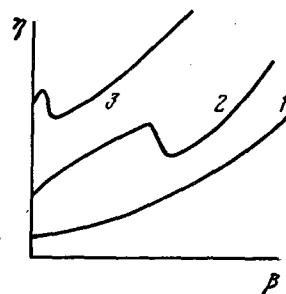


Рис. 2

Рис. 1. Характер изменения вязкости при полимеризации, сопровождающейся инверсией фаз (в области I)

Рис. 2. Изменение вязкости при: гомогенной полимеризации (1); фазовом переходе, происходящем в ходе полимеризации (2); гетерогенной полимеризации (3)

Для существа рассматриваемых здесь проблем принципиальное значение имеет тот факт, что инверсия фаз сопровождается скачком вязкости, а именно — эффективная вязкость падает в момент обращения фаз, причем этот эффект выражен весьма сильно (рис. 1⁵⁶). Падение вязкости видно очень отчетливо, поскольку до критического момента вязкость смеси растет вследствие полимеризации стирола (но полимер остается диспергированным компонентом). Смена характера изменения вязкости (от увеличения до падения) выражена столь резко, что этот эффект может стать весьма надежным методом технологического контроля процесса полимеризации. Стоит заметить, что в точке инверсии фаз одновременно с вязкостью столь же резко изменяются вязкоупругие свойства композиции, что проявляется, например, в падении в этой точке эффекта Вейссенберга.

Приведенный пример, касающейся экстремального изменения вязкости в процессе полимеризации в момент фазового перехода, носит, видимо, общий характер. Особый интерес в этом отношении представляют результаты измерений вязкости метилметакрилата, полимеризующегося в смеси растворитель — осадитель⁵⁷. Состав среды подбирали таким образом, чтобы обеспечить проведение полимеризации в гомогенных или переходных условиях. При этом были обнаружены резкие различия в ходе изменения вязкости реакционной массы (рис. 2⁵⁷): сравнительно медленное нарастание вязкости при гомогенной полимеризации

(кривая 1), экстремальный ход кривой при изменении фазового состояния системы (кривая 2) и очень резкое возрастание вязкости при гетерогенной полимеризации (кривая 3). Наблюдавшееся в⁵⁷ относительно медленное возрастание вязкости при гомогенной полимеризации вплоть до весьма больших глубин превращения обусловлено тем, что реакцию проводили не в блоке, а в растворе, так что полимеризующаяся система представляла собой не очень концентрированный раствор.

Отдельные качественные наблюдения показывают, что момент инверсии фаз при образовании нерастворимого полимера зависит от скорости перемешивания реакционной массы. Это связано как с физическими причинами (поскольку момент разделения фаз зависит от скорости деформации^{58, 59}), так и, по-видимому, с влиянием деформирования на скорость полимеризации. Последнее представляется одним из наиболее неясных и слабо изученных вопросов реологии полимеризующихся систем. Имеющиеся по этому поводу отдельные суждения весьма недоказательны, и в сущности «чистых» работ, в которых бы изучался этот вопрос, практически нет.

К числу очень немногочисленных исследований, в которых реально наблюдалась зависимость скорости полимеризации от деформирования реакционной массы, относится обнаружение влияния скорости сдвига на темп изменения вязкости при сшивании олигоуретана⁶⁰. Однако сложность трактовки результатов этой работы, связанная с весьма специфическим характером зависимости эффективной вязкости олигомера от скорости сдвига, не позволяет рассматривать полученные данные как имеющие общее значение для различных полимеризующихся систем. Дело в том, что для олигомеров в области низких скоростей сдвига часто наблюдается^{60, 61} область дилатантного поведения — роста эффективной вязкости по мере увеличения скорости сдвига. Для концентрированных растворов наблюдаются существенно иные кривые течения^{1, 6, 13, 18}. Поэтому по мере протекания полимеризации происходит изменение характера зависимости вязкости от скорости сдвига, так что при проведении измерений вязкости в режиме постоянной скорости сдвига (как сделано в⁶⁰) можно получать точки, отвечающие различным областям кривой течения реакционной массы, что делает их сопоставление неоднозначным.

Характер изменения вязкости при полимеризации зависит от механизма процесса, поскольку им определяется изменение двух основных факторов — средней молекулярной массы образующегося продукта и содержания полимера в реакционной массе. От природы реакционной среды зависит также физическое состояние образца: остается ли он в ходе полимеризации раствором или система становится гетерогенной, что в очень сильной степени влияет на ее реологические свойства. К сожалению, эти вопросы разработаны в литературе крайне слабо; немногочисленные экспериментальные данные носят качественный характер и никак не связываются с механизмом и кинетикой процесса полимеризации, хотя простые полу количественные соображения с очевидностью указывают на определяющую роль кинетической схемы полимеризации в закономерностях изменения вязкости реакционной среды⁶².

Пусть полимеризация протекает по радикальному механизму. В этом случае⁶³ на довольно значительной по длительности начальной стадии процесса сохраняется постоянной начальная средняя степень полимеризации, а выход полимера линейно возрастает во времени. В терминах определяющих параметров это означает, что начальная стадия полимеризации состоит в линейном по времени увеличении концентрации полимера в растворе. Отсюда можно указать и ожидаемый характер измене-

ния вязкости, если известна концентрационная зависимость вязкости растворов конкретного состава. Экспериментальные данные дают возможность для проведения такого анализа, который был выполнен в последнее время и подтвердил справедливость предложенного теоретического подхода⁶⁴.

В более полной схеме радикальной полимеризации следует учесть изменение средней молекулярной массы во времени, которая зависит от относительной роли реакций роста и передачи цепи. Но во всяком случае, если детальная кинетическая схема конкретной реакции радикальной полимеризации известна и определены константы элементарных реакций, это является достаточным основанием для оценки характера изменения вязкости в ходе полимеризации. Такой подход справедлив, однако, до гель-точки, которая также может быть обнаружена реологическими методами и связана с определенными особенностями вязкостных свойств реакционной массы⁶⁵ или с изменением свободного объема как фактора, определяющего реологические свойства полимеризующейся системы⁶⁶.

Другая кинетическая схема связана с механизмом ионной полимеризации, исследованной в работах⁶⁷⁻⁶⁹. Наиболее просто она может быть представлена в случае, когда рост цепи осуществляется на некотором числе активных центров, концентрация которых A остается неизменной по ходу реакции, и обрыв цепи исключен. Пусть степень превращения, определяемая по изменению концентрации функциональных групп, равна β . Тогда в некоторый момент времени средняя молекулярная масса образующегося полимера пропорциональна отношению β/A , а концентрация полимера в растворе пропорциональна β . Таким образом, в отличие от предыдущего случая, здесь изменяется как молекулярная масса, так и содержание полимера в растворе. Эта картина существенно усложняется, если образующийся полимер выделяется из раствора, что, естественно, приводит к изменению скорости нарастания вязкости⁶⁹.

Наконец, специфическая кинетическая схема связана с ростом цепи по механизму поликонденсации. В этом случае в процессе увеличения молекулярной массы вовлекаются одновременно все молекулы, и степень превращения β отвечает средней степени полимеризации, равной $(1-\beta)^{-1}$; концентрация же полимера в реакционном растворе при поликонденсации постоянна и равна 1. Это означает, что при поликонденсации изменения определяющих параметров происходят существенно иным образом, нежели при радикальной или ионной полимеризации.

То, к каким последствиям в отношении изменения вязкости η приводит различный характер зависимости средней степени полимеризации \bar{P} и концентрации c от β , определяется видом функции $\eta(c, \bar{P})$. Если для иллюстрации принять^{1, 18}, что $\eta \sim \bar{P}^a c^b$ (где a и b — константы), то описанные особенности влияния механизма образования полимера на характер изменения вязкости реакционной массы суммируются следующим образом:

Зависимость	Радикальный механизм	Ионный механизм	Поликонденсация
$\bar{P}(\beta)$	1	β	$(1-\beta)^{-1}$
$c(\beta)$	β	β	1
$\eta(\beta)$	β^b	β^{a+b}	$(1-\beta)^a$

И хотя единственным определяющим параметром во всех случаях остается степень превращения β , как видно, характер функции $\eta(\beta)$ оказывается существенно различным в зависимости от механизма образования полимера.

Изложенные простые схемы роста вязкости при полимеризации относятся к изотермическим условиям ведения процесса. Неизотермические явления при полимеризации существенным образом влияют на особенности изменений реологических свойств вплоть до появления совершенно новых нетривиальных эффектов (подробный обзор относящихся к этому случаю вопросов см. в ^{70, 71}). Некоторые из этих случаев, например, изменения вязкости при адиабатической полимеризации, могут быть описаны количественно ⁶². В более общем случае такое описание требует выполнения очень большого объема вычислений, который может быть оправдан как принципиальным интересом обсуждаемой задачи, так и прикладными целями. Однако существенно, что в любом случае такой расчет должен основываться на детальном знании кинетики полимеризации, а также на установлении характера зависимости вязкости от молекулярной массы полимера и его содержания в растворе для конкретных случаев, представляющих теоретический или технологический интерес.

IV. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ И ОТВЕРЖДЕНИЕ РЕАКТОПЛАСТОВ

Общим для двух названных классов веществ является то, что в результате химических реакций происходит образование трехмерной сетки химических связей, которое приводит к переходу от жидкости к нетекучему и неплавкому веществу. Именно этот переход, при котором в широких пределах изменяются все реологические свойства материала, служит предметом настоящего рассмотрения. Наиболее характерные изменения состоят в возрастании вязкости до «бесконечно» больших значений, экстремальном изменении высокоэластичных свойств системы на стадии, предшествующей образованию сплошной трехмерной сетки химических связей ^{72, 73}, и в конечном счете в появлении равновесного модуля, характерного для нетекущих систем. При этом также изменяются значения компонент динамического модуля упругости. Эти изменения наиболее сильно выражены для низкочастотной области, поскольку проявления свойств материала здесь связаны с движением макромолекулярной цепи в целом или ее достаточно больших участков. Образование же поперечных связей в тем большей степени препятствует движению цепи, чем большая часть ее участвует в элементарном акте релаксации.

Сильные изменения реологических свойств олигомеров при отверждении или каучуков при вулканизации послужили основанием для создания разнообразных технологических методов контроля за структурными превращениями в материале, основанных на измерении его реологических (или механических) характеристик. Наиболее известные и довольно широко распространенные из них — это методы контроля за вулканизацией резиновых смесей, для чего применяют различной конструкции «вулкаметры», «кюрометры» и т. д., причем к таким приборам могут быть отнесены десятки промышленно выпускаемых и стандартизованных, а также самодельных устройств, в которых используются самые разные виды нагрузжения. При этом контроль за начальными стадиями вулканизации ведется, как правило, вискозиметрическими методами, а продолжение вулканизации (отверждения) после формирования трехмерной сетки химических связей регистрируется динамическими методами.

Основные используемые для этой цели экспериментальные методы и приемы обработки экспериментальных данных применительно к кау-

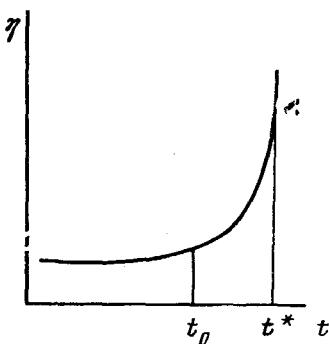


Рис. 3

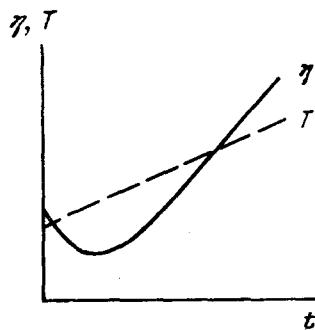


Рис. 4

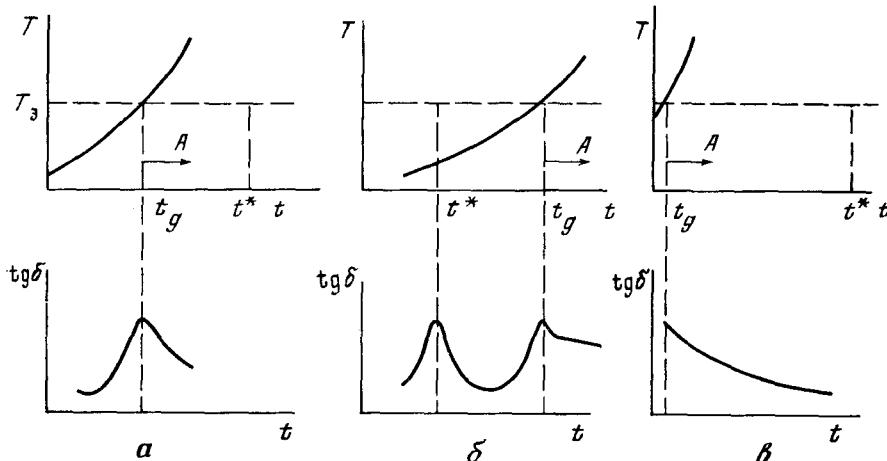


Рис. 5

Рис. 3. К оценке критических точек — времени «живучести» и «желатинизации» при отверждении олигомеров

Рис. 4. Изменение вязкости при неизотермическом (линейное изменение температуры во времени) режиме отверждения

Рис. 5. Изменения динамических свойств материала в процессе отверждения при различных соотношениях между температурой, при которой проводится эксперимент (T_a), и температурой стеклования: $T_a < T_g$ (а); $T_g < T_a < T_{g\infty}$ (б); $T_a > T_{g\infty}$ (в). Стрелка А указывает область стеклообразного состояния материала

чукам и резиновым смесям обобщены в монографии³². В настоящее время дальнейшие усилия исследователей, работающих в этой области, направлены на максимально возможно строгую стандартизацию условий и режимов испытаний, достижение достаточно хорошо воспроизводимых сравнительных результатов и установление корреляций между характерными точками зависимостей, получаемых в приборах различного типа, с показателями технических свойств формуемых изделий. В ближайшем будущем здесь следует ожидать только усиления требований к стандартизации условий измерений и автоматизации приборов, используемых в технологической практике.

Несколько по-иному обстоит дело с изучением реологических превращений при отверждении олигомеров. Специфику возникающих при

этом проблеме удобнее всего проиллюстрировать примером эпоксидных смол, отверждение которых изучалось с помощью всего комплекса существующих реологических методов. Большинство работ этого направления выполнено с использованием отвердителей аминного типа.

Основное значение для исследования начальных стадий этого процесса имеет установление вязкостно-температурно-временной ($\eta - T - t$) характеристики композиций различного состава⁷⁴⁻⁸¹. Схематически сечение такой характеристики для $T = \text{const}$ может быть представлено графиком на рис. 3. Наибольший интерес представляет оценка положения двух точек — времени t_0 , которое определяет «живучесть» олигомера, т. е. продолжительность сохранения состояния маловязкой жидкости, и времени t^* , отвечающего достижению некоторого высокого уровня вязкости, который на практике определяется как «желатинизация», т. е. как точка потери текучести, хотя в действительности текучесть полимера сохраняется еще некоторое время. Точка желатинизации определяется с помощью принятых условных технологических методов и отвечает⁷⁴ очень узкому диапазону значений вязкости (примерно $1,2 - 1,4 \cdot 10^3 \text{ пуз}$). Этот результат дает количественное обоснование принятым на практике технологическим оценкам времени t^* , что важно при рассмотрении неизотермических режимов отверждения термореактивных смол. Впрочем, этот показатель уровня вязкости в достаточной мере условен, ибо, согласно⁷⁵, способность композиций на основе эпоксидных смол к формированию определяется значением вязкости, составляющим всего 500 пуз, что было продемонстрировано для большого числа систем различного состава.

Важно отметить отсутствие в общем случае корреляции между значениями t_0 и t^* ; следовательно, «живучесть» материала еще недостаточно характеризует его технологические возможности, и материал может сохранять способность формоваться еще длительное время (между t_0 и t^*), если нарастание вязкости в этом временном диапазоне происходит не очень резко. Поэтому оценивать технологические свойства композиций следует по полной зависимости вязкости от времени $\eta(t)$.

Аналитическое представление зависимости, показанной на рис. 3, может быть различным, что определяется спецификой реакций отверждения конкретного олигомера. Часто эту зависимость представляют в наглядной форме с помощью экспериментальной функции:

$$\eta = \eta_0 \exp(kt), \quad (2)$$

где η_0 — начальное значение вязкости и k — кинетическая характеристика процесса отверждения, причем как η_0 , так и k зависит от температуры. Обычно экспоненциальное представление зависимости $\eta(t)$ неплохо «работает» в начальном диапазоне изменения вязкости, хотя и не до точки желатинизации, так как при приближении к этой точке темп возрастания вязкости увеличивается. Предлагались^{78, 79} и более сложные по форме зависимости $\eta(t)$, учитывающие очень резкое возрастание вязкости при отверждении эпоксидных смол.

Часто отверждение олигомеров происходит в неизотермических условиях. Поэтому важно обобщить формулу (2), что позволяет получить полные $\eta - T - t$ -характеристики отверждения. Для этого температурная зависимость η_0 представляется обычным образом:

$$\eta_0 = \eta_\infty \exp(E_n/RT), \quad (3)$$

где E_n — энергия активации вязкого течения, η_∞ — константа. Таким же

образом описывается температурная зависимость кинетической константы k , но с другим значением энергии активации E_k процесса отверждения:

$$k = k_\infty \exp(E_k/RT). \quad (4)$$

Тогда

$$\ln \eta = \ln \eta_\infty + E_\eta/RT + k_\infty \exp(E_k/RT). \quad (5)$$

Прямые измерения показали ⁷⁴, что для реакции отверждения эпоксидных смол аминными отвердителями $E_k \approx 200$ ккал/моль, а E_η меняется в зависимости от состава композиций от 22 до 41 ккал/моль. Величины η_∞ и k_∞ также в сильной степени зависят от состава композиций.

Исходя из формулы (5), удается оценить значение времени желатинизации t^* в неизотермических условиях. Это имеет важное техническое значение, поскольку реальные процессы отверждения практически всегда протекают в неизотермических условиях и завершаются довольно быстро, так что их прямое наблюдение затруднено. Соответствующее обобщение достигается заменой величины $k(t)$ в формуле (2) выражением:

$$\int_0^t k(T) dt = k_\infty \int_0^\infty \exp[E_k/RT(t)] dt. \quad (6)$$

Тогда

$$\ln \eta = \ln \eta_\infty + E_\eta/RT + k_\infty \int_0^t \exp[E_k/RT(t)] dt. \quad (7)$$

Интеграл в правой части уравнения (7) вычисляется (при заданной программе изменения температуры) любым численным методом *.

На практике часто осуществляется линейное (или почти линейное) изменение температуры композиции во времени. В этом случае наблюдается характерное экстремальное изменение вязкости (рис. 4), обусловленное конкуренцией процессов размягчения (снижения вязкости) и ускорения химической реакции по мере повышения температуры. Использование обобщенной $\eta - T - t$ -характеристики в формуле (7) позволяет в этом случае правильно оценить время желатинизации t^* и, варьируя скорость нагревания, выбрать оптимальный режим отверждения.

Одним из факторов, ограничивающим возможность повышать скорость подъема температуры и тем самым ускорять технологический процесс, является требование снизить градиент температур по объему при формировании крупных или толстостенных изделий. В этом случае при наружном нагреве не удается обеспечить однородность температурного поля по изделию, вследствие чего процесс отверждения происходит неравномерно; это приводит к появлению значительных (или даже недопустимо высоких) внутренних напряжений. Поэтому выбор оптимальной скорости подъема температуры при отверждении олигомеров связан с необходимостью учета условий теплопередачи в изделии конкретных размеров и оценки внутренних напряжений, возникающих в ходе нагревания, химической реакции и охлаждения.

Метод построения $\eta - T - t$ характеристик имеет общее значение для анализа процессов неизотермического отверждения термореактив-

* Возможность такого подхода недавно была распространена также для неизотермического процесса возрастания вязкости полизэфирного связующего: А. Я. Малкин, А. М. Столин, С. Г. Кулничихин, В. В. Майзелия, Г. М. Авдеева, Н. Ф. Пугачевская, С. Г. Чопорняк, Механика композиц. материалов, 1980, 362.

ных смол, композиций на их основе или других реологически нестабильных материалов, претерпевающих те или иные химические превращения при нагревании. Довольно большое число работ, посвященных изучению изменений реологических свойств олигомеров в процессе отверждения, дает основание говорить об едином типе поведения таких материалов, который определяется существованием двух характерных показателей — длительности начального («индукционного») периода слабого роста вязкости и времени желатинизации.

При этом общее значение имеет возможность температурно-временной суперпозиции хемореологических характеристик полимерных материалов. Такая возможность означает, что может быть построена обобщенная временная характеристика изменения вязкости в зависимости от произведения ($t\alpha_t$), где α_t представляет собой температурную зависимость скорости отверждения. Прямые измерения показали⁸⁰, что в ряде случаев температурная зависимость α_t описывается с помощью того же значения энергии активации, которое характеризует температурную зависимость вязкости олигомера в исходном состоянии. Однако, по-видимому, это не универсальное правило, что подчеркивалось выше (наличие зависимости энергии активации вязкого течения от состава отверждающей композиции при неизменности E_h в реакции отверждения эпоксидных смол отвердителем аминного типа). Все же возможность применения температурно-временной суперпозиции в тех конкретных случаях, когда она реализуется на практике, открывает важный путь построения $\eta - T - t$ -характеристики и позволяет оценить технологические параметры композиции при температурах, при которых прямые измерения не могут проводиться из-за высоких скоростей реакции отверждения.

При рассмотрении изменений вязкости в процессе неизотермического отверждения вопрос о соотношении значений энергии активации вязкого течения E_η и химической реакции E_h играет существенную роль. В общем случае можно рассматривать эти константы как независимые и использовать общую $\eta - T - t$ -характеристику, описываемую формулой (7). При этом, по-видимому, правильным и весьма полезным в силу даваемых им уравнений является допущение о том, что изменение вязкости вследствие отверждения и роль температуры как фактора, контролирующего скорость химической реакции, выражены гораздо сильнее, нежели собственно температурная зависимость вязкости материала на некоторой стадии структурирования⁸¹.

В сущности, этого предположения достаточно для выполнения температурно-временной суперпозиции зависимостей $\eta(t)$, полученных при различных температурах отверждения. Отсюда, в частности, следует возможность оценки энергии активации (или вообще температурной зависимости скорости химической реакции) по температурной зависимости длительной реакции, необходимой для достижения некоторого заранее заданного уровня значений вязкости. Применение этого подхода к различным термореактивным смолам дало положительные результаты. Так, для резола было получено значение энергии активации процесса, характеризуемого по изменению вязкости во времени, которое количественно согласуется с найденной независимым химическим методом⁸². Для эпоксидных смол показано, что энергия активации процесса, приводящего к росту вязкости, не зависит от уровня вязкости, для которого проводится сравнение отвечающей достижению этой вязкости продолжительности реакции. Полученное при этом из вискозиметрических данных значение энергии активации практически совпадает с величиной, найденной при изучении кинетики отверждения химическим методом⁸¹.

Такой простой подход, однако, ограничен областью вязкотекучего состояния отверждаемых композиций; при образовании нетекучих материалов возможность температурно-временной суперпозиции становится дискуссионной. Об этом свидетельствуют наблюдавшиеся различия энергии активации, рассчитанной по индукционному периоду, с одной стороны, и по времени желатинизации — с другой⁸¹. Впрочем, это различие может вносить случайный характер из-за неоднозначности оценки момента потери текучести, поскольку этот момент в действительности определяется по условным показателям.

Сложность характеристики реологических свойств отверждаемых полимерных материалов связана не только с необходимостью оценки изменений поведения образца во времени, но и с тем, что исследуемые материалы (за исключением, может быть, начального состояния) проявляют эффект аномалии вязкости, причем степень отклонения от ньютоновского режима течения меняется в зависимости от степени структурирования. Поэтому вопрос об описании особенностей течения отверждаемых полимеров имеет самостоятельное значение. В ранних работах, посвященных этому вопросу, для представления вязкостных свойств композиций на основе феноло-формальдегидных смол использовали^{83, 84} бингамовскую модель вязкопластичной среды. Однако в действительности скорее всего истинный предел текучести в таких композициях вплоть до момента образования трехмерной сетки отсутствует^{85, 86}, хотя определенную роль здесь может играть природа используемого наполнителя, взаимодействие частиц которого может приводить к появлению свойств композиций, характерных для твердого тела^{87, 88}. Появление предела текучести в этом случае непосредственно не связано с процессами отверждения олигомера, в отличие от того, что происходит при структурировании, обуславливающем желатинизацию полимерных растворов⁸⁹. Впрочем, четкую границу между этими двумя явлениями провести не всегда возможно.

Высокое содержание наполнителя в отверждаемых олигомерах, даже если он не склонен к образованию прочной структурной сетки, приводит к специальному для высоконаполненных композиций эффекту пристенного скольжения при их продавливании через формирующие каналы^{90, 91}, причем в реальных технологических ситуациях и в моделирующих их лабораторных исследованиях процесс пристенного скольжения играет доминирующую роль в гидродинамическом сопротивлении каналов вплоть до глубоких степеней структурирования. Особенно велика роль наполнителя при течении отверждаемых композиций в областях резких изменений проходного сечения канала, например в заходной части формирующих каналов⁹², причем определяющую роль здесь играет именно наличие наполнителя, а не отверждение олигомера^{92, 93}. Пристенное скольжение или разрывы деформируемой композиции возникают при различных течениях высоконаполненных олигомеров⁹⁴, однако этот эффект не специфичен для отверждаемых материалов, так как совершенно аналогичные явления наблюдаются при течении различных полимерных материалов^{4, 5, 90, 91}.

Надежность результатов вискозиметрического анализа для изучения кинетики отверждения олигомеров во многом зависит от того, насколько удалось разделить наблюдаемое изменение свойств образца с тепловыми эффектами, обусловленными экзотермичностью реакции отверждения. О важности этого обстоятельства наглядно говорят результаты изучения кинетики отверждения феноло-формальдегидных смол, которые позволили связать их вязкость с глубиной превращения^{95, 96}. Дело в том, что на практике всегда наблюдался индукционный период реакции

отверждения. Как было доказано экстраполяцией получаемых результатов к «нулевой» толщине образца, эта особенность обусловлена не истинными кинетическими особенностями реакции отверждения, а запаздыванием распространения температуры по объему образца. Выше уже говорилось о неизбежно возникающей неоднородности температурного поля (и, как следствие этого, глубины превращения по объему образца) как о причине появления внутренних напряжений. Здесь подчеркивается другая сторона влияния неизотермичности процесса отверждения — как фактора, усложняющего кинетическую трактовку наблюдаемых результатов. Поэтому корректный учет неизотермичности процессов отверждения, достигаемый различными способами⁹⁷⁻⁹⁹, имеет общее значение для всего круга проблем, связанных с изменениями реологических свойств структурирующихся полимерных материалов.

Последовательное разделение тепловых эффектов и изменения степени отверждения позволило показать, что рост вязкости на начальных стадиях структурирования феноло-формальдегидных смол описывается формулой^{90, 91}.

$$\eta = \eta_0(\beta) \exp(E/RT), \quad (8)$$

в которой предэкспоненциальный множитель $\eta_0(\beta)$ отражает влияние глубины превращения β на вязкость смолы, а энергия активации $E = -8,22 \text{ ккал/моль}$ практически не зависит от β вплоть до значительной глубины превращения.

Обнаруженный факт однозначного соответствия между глубиной превращения β и вязкостью смолы сохраняется при любой термической истории материала. Это — очень важное обстоятельство, поскольку оно позволяет рассматривать только одну основную реакцию как причину, определяющую рост вязкости. Возможность нахождения обобщенных $\eta - T - t$ -характеристик в форме (7) также обусловлена этим обстоятельством.

Подобный подход к описанию достигнутой глубины превращения как сумме результатов превращений при различных законах изменения температуры материала справедлив и для резиновых смесей¹⁰⁰.

С проблемой неизотермичности течения связан еще один важный аспект реологии отверждаемых композиций, а именно — проблема влияния скорости деформирования на кинетику отверждения. Этот вопрос изучен очень слабо, а имеющиеся данные недостоверны как раз в силу того, что не были разделены эффекты, обусловленные собственно ростом скорости деформации и вызванным этим тепловыделениями (которым соответствует повышение температуры и скорости реакции отверждения). Поэтому описанное¹⁰¹⁻¹⁰³ сокращение длительности пребывания олигомерной композиции в пластичном состоянии по мере роста скорости сдвига при течении в действительности может быть связано с неэквивалентностью сопоставляемых режимов деформирования по их температурным условиям. Об этом свидетельствует также экспериментально наблюдавшееся сильное влияние исходной температуры реакционной массы на проявление обсуждаемого эффекта. Такое влияние может быть связано с вязкостью олигомера: чем выше температура, тем ниже исходная вязкость реакционной массы, а следовательно, тем меньше теплоизделие при сопоставимых скоростях деформации и тем слабее выражено влияние течения на кинетику химической реакции. Поэтому вопрос о влиянии деформирования на ход реакции отверждения структурирующихся олигомеров остается открытым.

Использование одного параметра, например глубины превращения, чрезвычайно заманчиво для упрощения описания процессов, происходя-

ших на начальных стадиях отверждения олигомеров. Это возможно, если удается выделить какой-либо лидирующий механизм химических превращений в реакционной массе. Показательны в этом отношении результаты измерений вязкости при образовании полиуретана, когда доскональное значение механизмов химических реакций позволило установить соответствие между молекулярными характеристиками продукта на различных стадиях поликонденсации и его вязкостью¹⁰⁴.

Вискозиметрический метод изучения кинетики отверждения олигомеров имеет основное значение для начальных стадий процесса. На практике это отвечает стадии приготовления композиции или нанесения отверждающего слоя на армирующий материал. Наблюдения за дальнейшими стадиями отверждения вплоть до получения готового изделия удобно и плодотворно вести динамическим методом, измеряя изменение во времени модуля упругости G и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ (см., например,¹⁰⁵).

Наиболее общая картина изменения динамических характеристик материала при отверждении получена на примере эпоксидных смол; она схематично представлена на рис. 5 (по данным¹⁰⁶), где сплошная линия в верхней части рисунка представляет собой изменение температуры стеклования T_g по мере протекания процесса стеклования, а t_g — это длительность периода отверждения, необходимого для достижения области стеклования. Аналогичные (хотя и не столь полные) данные, согласующиеся с этой картиной, приведены также в других работах^{107, 108}. Для понимания результатов реологических исследований обсуждаемого процесса принципиальное значение имеет установление соотношения между тремя температурами — температурой эксперимента T , стеклования неотверженной композиции T_g и конечного продукта $T_{g,\infty}$. При этом следует иметь в виду, что достижение максимума $\operatorname{tg}\delta$ отвечает точке релаксационного перехода.

Пусть, например, условия стеклования достигаются до точки желатинизации (т. е. при $T < T_g$). Тогда максимуму $\operatorname{tg}\delta$ отвечает некоторая степень структурирования, и для уже застеклованного полимера происходит лишь незначительное снижение $\operatorname{tg}\delta$ по мере углубления процесса. Второй случай отвечает условию $T_g < T < T_{g,\infty}$. Тогда наблюдаются два максимума потерь — первый в точке желатинизации, т. е. при переходе из текучего в высокоэластичное состояние, и второй — в точке стеклования, т. е. основного релаксационного перехода. Наконец, в третьем случае, когда $T > T_{g,\infty}$ условия желатинизации достигаются очень быстро (из-за высокой температуры), практически в начальный момент реакции, а стеклования не происходит, т. е. материал все время находится в высокоэластичном состоянии. Это весьма богатое информацией представление изменений динамических свойств композиции имеет общее значение для отверждаемых олигомерных смол. Исходя из этой схемы, можно получить важные технологические рекомендации, касающиеся двух параметров — времени желатинизации t_0 и времени стеклования t_g , близкого к моменту полного завершения процесса отверждения. Основываясь на схеме, показанной на рис. 5, как на модели процесса, можно анализировать конкретные особенности отверждения различных материалов.

Плодотворность применения динамического метода для анализа заключительных стадий процесса формирования жесткого полимера продемонстрирована при оценке степени циклизации при нагревании полизифирамидной пленки при образовании полииамида¹⁰⁹, в работе¹¹⁰ показана целесообразность использования измерений временной зависимости динамического модуля упругости для изучения индукционного периода.

времени протекания и момента завершения процесса линейной и трехмерной сополимеризации органосилоксановых мономеров. Интерес представляет также разрабатываемый в последнее время метод анализа химических превращений в твердых полимерах, состоящий в том, что в матрицу жесткого теплостойкого полимера вводится реакционноспособный компонент: по изменению динамических механических свойств (тангенса угла механических потерь и модуля упругости) можно судить о протекании химической реакции в материале, включая внутрицепные превращения^{111, 112}.

Обсуждаемые результаты с очевидностью показывают возможности и ценность динамического метода исследования химических превращений в структурирующихся олигомерах и мономерах. Поэтому этот метод охотно используется для контроля за различными реальными технологическими процессами; например, измерения динамических свойств в области акустических частот предлагалось применять для контроля завершенности процесса отверждения изделий из термореактивных смол и стеклопластиков на их основе¹¹³. При этом оказалось¹¹³, что существует качественное подобие изменений акустических (т. е. в конечном счете упругих) свойств связующего и стеклопластика. Хотя вид временной зависимости измеряемого сигнала изменяется, но положения характерных точек, отвечающих образованию трехмерной структуры в полимере и завершению процесса отверждения, практически совпадают для полимера и композиции на его основе. Поэтому использование динамического (например, акустического) метода даст возможность осуществлять неразрушающий контроль на заключительной стадии процесса отверждения полимерного связующего в стеклопластиках. Подобный метод с успехом был применен также для контроля процессов вспенивания и последующего отверждения пенопластов на основе полиуретанов¹¹⁴.

Динамический (или вибрационный) метод также с успехом может быть использован для контроля за процессами вулканизации резиновых смесей, особенно если речь идет об отверждении жидких каучуков¹¹⁵, когда удается наблюдать полное изменение модуля упругости, начиная с низких значений, отвечающих жидкому состоянию материала, и вплоть до достижения значений в области плато высокоэластичности. Однако и для обычных высоковязких резиновых смесей применение динамического метода дает вполне надежные результаты. Это позволило стандартизовать динамический метод контроля вулканизации резиновых смесей (стандарты США ASTM 2704, 2705, 2706), причем была показана¹¹⁶ хорошая корреляция между данными, получаемыми этим методом, и привычным, но более громоздким и менее чувствительным и надежным методом измерения изменений показателя вязкости по Муни.

Динамические воздействия на исследуемый материал, применяемые в методах неразрушающего контроля, сами по себе никак не влияют на кинетику изучаемого процесса. Однако этим не ограничиваются возможности и перспективы применения динамических (или вибрационных) воздействий на структурирующиеся композиции, в частности реактопласти. Дело в том, что при повышении амплитуды деформации и переходе к так называемым «большим» (в противоположность используемым для неразрушающих измерений «бесконечно малым») амплитудам вибрационные воздействия становятся способом эффективного воздействия на кинетику химических процессов. Наглядно это продемонстрировано на примере все той же эпоксидной смолы¹¹⁷. Увеличение амплитуды деформации приводило к резкому падению модуля упругости и задержке реакции отверждения, а конечное состояние полимера, подвергнутого

вибрационному воздействию, характеризовалось более высоким значением модуля. Можно полагать, что циклическое деформирование с большими амплитудами приводит к задержке образования трехмерной сетки химических связей и к углублению реакции отверждения.

К сожалению, цитируемой работой¹¹⁷ ограничена информация по этому интересному и перспективному направлению реологии структурирующихся полимерных систем. Поэтому в настоящее время нет оснований обсуждать, сколь общее значение имеют описанные факты. Однако несомненно, что использование динамических воздействий с большими амплитудами может дать существенно новую информацию о поведении полимерных композиций в процессе отверждения и представить определенный технологический интерес с точки зрения регулирования скорости отверждения и свойств конечных продуктов.

V. ЖЕЛАТИНИЗАЦИЯ

По характеру изменения реологических свойств процесс желатинизации занимает промежуточное положение между полимеризацией в растворе и вулканизацией. Действительно, на начальных стадиях желатинизации происходит рост вязкости вследствие химических взаимодействий ограниченного числа макромолекул, которые приводят к увеличению молекулярной массы отдельных цепных структур; затем возникает единая трехмерная сетка, в которую входит значительная часть исходных цепей, а остающийся растворитель играет роль пластификатора резино-подобной структуры^{118, 119}. Поэтому вне зависимости от конкретного механизма желатинизации, который может быть связан не только с химическими реакциями, но и с физическими переходами (например, с образованием микрокристаллических областей), в свете рассматриваемого реологического подхода желатинизация представляет собой превращение относительно маловязкой жидкости в вязкоупругую среду, не способную к течению.

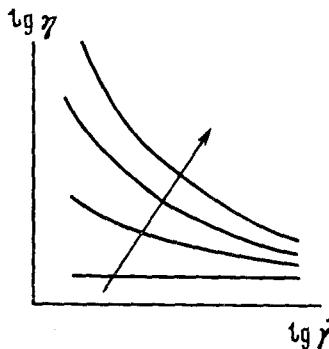
Изменение вязкости в процессе застудневания довольно давно рассматривалось как весьма чувствительный способ слежения за ходом желатинизации. Более того, именно эффект резкого роста вязкости во времени трактуется как критерий перехода раствора в состояние геля. Действительно, довольно часто, например для растворов нитроцеллюлозы в этиловом спирте¹²⁰ или водных растворов полиакриловой кислоты¹²¹, наблюдается весьма простой ход изменения вязкости: длительное стабильное состояние или слабый рост вязкости, сменяющийся очень резким падением текучести. Длительность индукционного периода зависит от температуры, а вся наблюдаемая картина изменения вязкости столь разительно напоминает кинетику кристаллизации полимера из раствора, что может рассматриваться как косвенное доказательство образования геля по механизму кристаллизации. Известны и более сложные случаи роста вязкости во времени, когда темп изменения вязкости падает¹²².

Однако известные примеры роста вязкости при застудневании носят частный характер, а возможная неоднозначность результатов измерений и трактовок, основанных на измерениях вязкости, связана с неоднозначностью самого понятия «вязкость» для неньютоновских растворов полимеров. Действительная картина изменения вязкостных свойств при переходе раствора в гель существенно сложнее. Как было показано на примере застудевающих растворов полисульфонамида в диметилацетамиде⁸⁹, характер изменения вязкости во времени существенно зависит от того, при каких условиях выполняются измерения (рис. 6): при высоких скоростях сдвига вязкость длительное время растет слабо и практи-

чески никак не отражает протекания процесса застудневания. Между тем может быть так, что возможность образования геля уже реализована — если появился наиболее отчетливый признак студнеобразного состояния — предел текучести в гомогенной системе. И тогда, если измерения выполняются при низких скоростях сдвига, то наблюдается яркий эффект структурообразования.

Здесь стоит подчеркнуть различие между «состоянием» и «поведением» материала. Вообще говоря, это различие хорошо известно для полимеров: например полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, может вести себя как стекло, а расплав — как резина², что является прямым следствием релаксационного механизма деформаций полимеров. Это же относится и к случаю раствор — гель. Существование предела текучести в общем случае должно рассматриваться как характерный признак геля^{89, 119}. Однако появление предела текучести (или

Рис. 6. Изменение зависимости вязкости от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) в ходе желатинизации. Стрелкой показано направление увеличения длительности процесса желатинизации



пределного напряжения сдвига) может быть обусловлено различными причинами. Так, в дисперсиях с полимерным связующим, содержащих твердый наполнитель, последний может образовывать структуру, хрупко разрушающуюся при некотором критическом напряжении¹²³. Еще ближе к студням стоят жидкокристаллические полимерные растворы, в которых наблюдается отчетливо выраженный предел текучести, хотя его значение и не очень велико^{124—126}.

Граница между студнями и другими системами, имеющими предел текучести, довольно условна. Но во всяком случае следует различить состояние системы ниже и выше предела текучести. В этом смысле правильнее говорить не о «состоянии» раствора или геля, но о поведении, эквивалентном поведению «раствора» или «геля». Следует, однако, отметить, что даже переход между «текучим» и «нетекучим» состояниями может оказаться размытым, если разрушение образованной макромолекулами структурной сетки протекает во времени, т. е. если эта сетка обладает долговечностью¹²⁷.

Завершенность перехода в студнеобразное состояние с реологической точки зрения достигается тогда, когда предел текучести, возрастаая при желатинизации, оказывается равным пределу прочности материала, и поэтому возможность перехода в текучее состояние исчезает полностью⁸⁹.

Кроме возникновения предела текучести, процесс желатинизации характеризуется появлением комплекса тиксотропных свойств системы, которые на ранних стадиях образования геля изучаются такими же реологическими методами ротационной реометрии¹²⁸, как и тиксотропные превращения в расплавах и растворах полимеров¹²⁹. На стадии сформированной трехмерной структуры тиксотропные свойства гелей

наблюдаются динамическими методами — по изменению модуля упругости во времени¹³⁰.

Следует также отметить, что деформирование само по себе может влиять на скорость желатинизации¹³¹, так что создание сдвига при измерении вязкости оказывается активным фактором, влияющим на кинетику рассматриваемого процесса. Поэтому измерения вязкости, особенно если подходить к ним без достаточно глубокого анализа, недостаточны для суждения о превращениях при желатинизации. Конечно, дополнительную информацию может дать измерение высокозластичности или вязкоупругих свойств материала, которые тоже изменяются при образовании студня. Но существенно и то, что в некоторых случаях реологические методы вообще могут быть слабо чувствительны к структурным превращениям.

Показательными в этом отношении являются результаты исследования студнеобразования в растворах желатины¹³². Спектроскопические наблюдения показали, что в начальной стадии структурообразования примерно за 6 час происходят изменения интенсивности ряда полос, свидетельствующие о протекании химических превращений. Эти изменения вполне поддаются обычной кинетической трактовке: они описываются уравнением первого порядка со значением константы скорости $1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Вязкость же при этом практически не изменяется, и ее существенное возрастание происходит только за 9—10 час, т. е. через значительное время после завершения наблюдавших спектроскопически химических превращений. Таким образом, макроскопические изменения (выражающиеся в росте вязкости) не обязательно следуют за всеми микроскопическими превращениями. В обсуждаемом случае спектроскопические наблюдения позволяют следить за зародышеобразованием в пределах отдельных молекул, в то время как вискозиметрический метод отражает кооперативные эффекты межмолекулярных взаимодействий — образование полимолекулярных спиральных структур.

Заканчивая рассмотрение вопроса о студнях как о системах, претерпевающих изменения реологических свойств в процессе образования, следует подчеркнуть, что несмотря на огромную литературу, посвященную студням (в опубликованном в 1974 г. обзоре¹⁰⁴ содержится 399 ссылок), систематические количественные исследования реологических изменений системы при застудневании практически отсутствуют, и имеющаяся информация ограничена рядом частных примеров.

* * *

Обзор известных из литературы экспериментальных фактов и теоретических соображений, касающихся проблемы изменений реологических свойств при полимеризации и превращениях полимеров и композиций на их основе, показывает, что в названных процессах происходит изменение всех показателей реологических свойств системы, закономерно связанное с молекулярными характеристиками полимера. Это открывает широкие возможности использования измерений реологических свойств материала для контроля и регулирования технологических процессов синтеза полимерных материалов и химических стадий процессов формирования изделия (отверждения, вулканизации и т. д.).

Вплоть до настоящего времени это важное и перспективное направление не получило должного развития. Это связано с недостаточной изученностью связей между реологическими характеристиками и молекулярными параметрами конкретных и разнообразных материалов; с малой изученностью некоторых принципиальных проблем этого научного

направления, в частности влияния скорости деформации на кинетику химических превращений; с отсутствием или недостаточностью существующей экспериментальной техники, в особенности связанной с системой управления технологическим процессом; с отсутствием общего теоретического подхода к расчету реакторов, в которых существенно (а во многих случаях и радикально) изменяются свойства среды. Решение этих проблем позволит эффективно использовать реологические методы в процессах получения и превращения полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», М., 1977.
2. J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley, N. Y.—London, 1974.
3. Д. В. Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», М., 1976.
4. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, В. П. Шаталов, В. Г. Шалганова, В. П. Юдин, Высокомол. соед., 14A, 2425 (1972).
5. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Yu. G. Yanovskii, E. K. Borisenkova, B. V. Varlykov, G. V. Berezhnaya, J. Polym. Sci., A-2, 10, 1061 (1972).
6. A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, G. V. Vinogradov, M. P. Zabugina, O. Yu. Sabsai, V. G. Shalganova, I. Yu. Kirchevskaya, V. P. Shatalov, Europ. Polym. J., 10, 445 (1974).
7. А. Я. Малкин, Г. Ж. Жангерева, М. П. Забугина, Высокомол. соед., 16A, 2360 (1974).
8. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Г. Ж. Жангерева, М. П. Забугина, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1977, 519.
9. L. A. Holmes, J. D. Ferry, J. Polym. Sci., C-23, 291 (1968).
10. W. M. Prest Jr., Там же, A-2, 8, 1897 (1970).
11. В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, А. Я. Малкин, А. А. Тагер, Механика полимеров, 1972, 1110.
12. А. Я. Малкин, Г. В. Бережная, Г. В. Виноградов, Там же, 1972, 896.
13. Н. К. Блинова, С. И. Сергеенков, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Г. В. Виноградов, Там же, 1973, 132.
14. V. E. Dreval, A. Ya. Malkin, G. V. Vinogradov, A. A. Tager, Europ. Polym. J., 9, 85 (1973).
15. V. E. Dreval, A. Ya. Malkin, G. O. Botvinnik, J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1055 (1973).
16. В. Е. Древаль, А. Я. Малкин, А. А. Тагер, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1973, 729.
17. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, S. I. Sergeenkov, M. P. Zabugina, L. V. Titkova, Yu. G. Yanovskii, V. G. Shalganova, Europ. Polym. J., 9, 1231 (1973).
18. A. Ya. Malkin, Rheol. Acta, 12, 486 (1973).
19. А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига, Методы измерения механических свойств полимеров, «Химия», М., 1978.
20. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», М., 1964, гл. V.
21. А. Я. Малкин, А. Е. Чалых, Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения, «Химия», М., 1979.
22. J. K. Gillham, J. Macromol. Sci.-Phys., B9, 209 (1974).
23. J. K. Gillham, Polym. Eng. Sci., 11, 295 (1971).
24. S. J. Stadnicki, J. K. Gillham, Y. Hazony, Polymer Prepr., 15, 556 (1974).
25. R. F. Boyer, J. Macromol. Sci.-Phys., B9, 187 (1974).
26. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные прогибы, «Машиностроение», М., 1968.
27. А. А. Трапезников, Т. И. Коротина, ДАН СССР, 201, 1402 (1971).
28. А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева, Высокомол. соед., 11A, 1294 (1970).
29. А. А. Трапезников, Ж. физ. химии, 41, 1247 (1967).
30. Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, В. А. Каргин, ДАН СССР, 148, 369 (1963).
31. А. И. Леонов, А. Я. Малкин, Ж. прикл. мех. техн. физ., 1965, № 4, 107.
32. М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Механические испытания каучука и резины, «Химия», М., 1968, стр. 54.
33. И. Ф. Канавец, Л. Г. Баталова, А. Г. Ромашова, Пластич. массы, 1960, № 1, 63.
34. В. И. Свиридов, А. Д. Соколов, Н. Н. Данилкин, Е. Н. Миронов, Там же, 1976, № 6, 66.
35. М. С. Акутин, Г. В. Виноградов, Б. В. Ярлыков, Н. В. Афанасьев, И. К. Санин, Успехи химии, 44, 1517 (1975).

36. В. Н. Федорук, Н. И. Золотухин, Л. Д. Перцов, Г. А. Струнге, А. Г. Чернова, В. В. Щербаков, Пластич. массы, 1969, № 7, 76.
37. И. С. Волчек, Ю. М. Лушков, Автоматизация производств поликонденсационных смол, «Химия», М., 1976, стр. 42.
38. А. Я. Малкин, Б. В. Рендар, С. Г. Куличихин, Л. И. Шерышева, Высокомол. соед., 20A, 1913 (1978).
39. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, А. А. Константинов, Г. В. Крашенинников, А. К. Кулапов, В. М. Богомолов, А. А. Шахрай, Б. А. Рогов, Там же, 20A, 226 (1978).
40. Д. Л. Федюкин, Н. В. Захаренко, Ж. С. Суздальницкая, Каучук и резина, 1971, № 8, 46.
41. А. Я. Малкин, Г. В. Бережная, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1972, 896.
42. А. Ya. Malkin, G. V. Berezhnaya, G. V. Vinogradov, J. Polym. Sci., Polymer Sympos., 1973, № 42, pt. 3, 1111.
43. А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, Зав. лабор., 30, 762 (1964).
44. А. А. Голубев, Д. Н. Емельянов, А. В. Рябов, Е. Л. Беляева, Тр. по химии и хим. технологии, Горьковский гос. ун-т, 1975, № 3, 92.
45. Д. Н. Емельянов, И. Е. Кононова, А. В. Рябов, Н. Ф. Симонова, Высокомол. сед., 17Б, 163 (1975).
46. Д. Н. Емельянов, И. Е. Кононова, А. В. Рябов, Тр. по химии и хим. технологии, Горьковский гос. ун-т, 1975, № 3, 88.
47. А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, В. М. Бурова, Там же, 1966, № 2, 209.
48. А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, М. А. Чекущина, Там же, 1965, № 3, 122.
49. Е. М. Морозова, А. С. Морозов, В. И. Елисеева, Л. А. Травникова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 3, 18.
50. Е. М. Морозова, В. И. Елисеева, А. С. Морозов, Л. А. Травникова, в сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова думка», Киев, 1972, стр. 221.
51. Е. М. Морозова, В. И. Елисеева, Л. А. Травникова, в сб. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров, «Наукова думка», Киев, 1976, стр. 136.
52. E. M. Morozova, V. I. Eliseeva, Prepr. Int. Symp. on Macromolecules, Helsinki, 1972, v. 2, sec. 1, p. 651.
53. E. M. Morozova, V. I. Yelisejeva, L. A. Travnikova, J. Polym. Sci., Polymer Sympos., 1973, № 42, 73.
54. С. А. Городинская, Н. В. Андриасян, Ю. И. Трохин, Вестник Киевского политехнического ин-та; серия хим. машиностроения и технологии, Изд. КГУ, Киев, 1974, № 11, 32.
55. Y. Ide, L. J. White, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2997 (1974).
56. B. Berger, Там же, 9, 2887 (1965).
57. Д. Н. Емельянов, А. А. Голубев, А. В. Рябов, Е. Л. Беляев, Высокомол. соед., 16A, 2426 (1974).
58. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, Там же, 19Б, 701 (1977).
59. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, Коллоидн. ж., 41, 141 (1979).
60. Ю. С. Липатов, Л. М. Сушкина, Высокомол. соед., 13A, 2417 (1971).
61. А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Н. Н. Творогов, Э. С. Панкова, А. Я. Малкин, Там же, 15Б, 740 (1973).
62. А. Я. Малкин, в сб. Вопросы течения полимерных систем, изд. Уральского научного центра, Свердловск, 1980.
63. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколов, Кинетика полимеризационных процессов, «Химия», М., 1978.
64. С. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, Высокомол. соед., 22A, 2093 (1980).
65. M. B. Lachinov, R. A. Simonian, T. G. Georgieva, V. P. Zubov, V. A. Kabanov, J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 613 (1979).
66. I. N. Cardenas, K. F. O'Driscoll, Там же, 14, 883 (1976).
67. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, С. Л. Иванова, М. А. Корчагина, Высокомол. соед., 22A, 165 (1980).
68. С. Г. Куличихин, С. Л. Иванова, М. А. Корчагина, А. Я. Малкин, ДАН СССР, 243, 700 (1978).
69. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, М. А. Корчагина, С. Л. Иванова, Г. М. Талалаева, Л. И. Шерышева, Н. Н. Авдеев, А. Е. Чальх, Высокомол. соед., 21Б, 444 (1979).
70. А. М. Столин, А. Я. Малкин, А. Г. Мержанов, Успехи химии, 48, 1492 (1979).
71. А. М. Stolin, A. G. Merzhanov, A. Ya. Malkin, Polym. Eng. Sci., 19, 1061 (1979).
72. С. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, Высокомол. соед., 12A, 129 (1970).
73. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин, в сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», М., 1970, стр. 181.
74. M. B. Roller, Polym. Eng. Sci., 15, 406 (1975).
75. S. Inoue, J. Soc. Mater. Sci. Japan, 22, 1064 (1973).
76. M. R. Kamal, Polym. Eng. Sci., 14, 231 (1974).

77. M. R. Kamal, S. Sourour, Там же, 14, 59 (1974).
78. H.-J. Boos, K.-R. Hauschmidt, Angew. makromol. Chem., 62, 53 (1977).
79. H.-J. Boos, K.-R. Hauschmidt, Там же, 79, 1 (1978).
80. R. P. White Jr., Polym. Eng. Sci., 14, 50 (1974).
81. F. G. Mussatti, C. W. Macosko, Там же, 13, 236 (1973).
82. Y. Tanaka, H. Kakuchi, J. Appl. Polym. Sci., 7, 1063 (1963).
83. А. Д. Соколов, И. Ф. Канавец, Пластич. массы, 1963, № 12, 61.
84. А. Д. Соколов, И. Ф. Канавец, Там же, 1964, № 6, 23.
85. Н. Н. Даникин, И. Ф. Канавец, Там же, 1970, № 1, 29.
86. A. Rothepfeler, Kunststoffe, 59, 747 (1969).
87. М. С. Акутин, Г. В. Виноградов, Н. В. Афанасьев, Б. В. Ярлыков, И. К. Санин, Пластич. массы, 1973, № 10, 39.
88. Н. В. Афанасьев, М. С. Акутин, Б. В. Ярлыков, И. К. Санин, Л. В. Рыжова, Т. И. Каменская, Там же, 1975, № 3, 36.
89. А. Я. Малкин, Л. П. Браверман, Е. П. Плотникова, В. Г. Куличихин, Высокомол. соед., 18A, 2596 (1976).
90. Н. И. Басов, В. А. Любартович, В. А. Миронов, Е. Д. Пасхин, А. И. Леонов, Ю. В. Казанков, Механика полимеров, 1971, 820.
91. N. I. Bassow, A. I. Leonow, Yu. W. Kasankow, W. A. Ljubartowitsch, V. A. Mironow, Plaste und Kautschuk, 19, 507 (1972).
92. Г. Г. Станкой, Е. Б. Тростянская, Ю. Н. Казанский, В. В. Окороков, О. Я. Миха-сенок, Пластич. массы, 1968, № 9, 49.
93. В. В. Окороков, Ю. Н. Казанский, Г. Г. Станкой, Там же, 1969, № 8, 27.
94. B. Schreiber, Kunststoffe, 59, 362 (1969).
95. Г. М. Бартенев, В. В. Кузнецикова, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 11A, 2172 (1969).
96. А. Я. Малкин, Б. В. Ярлыков, Механика полимеров, 1968, 930.
97. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, ДАН СССР, 171, 901 (1968).
98. А. Г. Мержанов, Л. П. Смирнова, Физика горения и взрыва, 12, 659 (1976).
99. А. Я. Малкин, А. Н. Иванова, С. Л. Иванова, З. С. Андрианова, Инж.-физ. ж., 34, 636 (1978).
100. А. И. Леонов, А. И. Шварц, Высокомол. соед., A14, 695 (1972).
101. А. Д. Соколов, И. Ф. Канавец, Пластмассы, 1967, № 2, 54.
102. Н. Н. Даникин, И. Ф. Канавец, А. С. Перевертов, Там же, 1969, № 11, 38.
103. А. Д. Соколов, Там же, 1979, № 7, 43.
104. S. D. Lipschitz, C. W. Macosko, Polym. Eng. Sci., 16, 803 (1976).
105. D. W. Sundstrom, M. F. English, Там же, 18, 728 (1978).
106. P. G. Babayevsky, J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., 17, 2067 (1973).
107. G. C. Papanicolaou, S. A. Paipetis, P. S. Theocaris, Там же, 20, 903 (1976).
108. Ю. Г. Яновский, Э. И. Френкин, М. Г. Харина, М. С. Муравьев, Г. В. Виноградов, Пластмассы, 1977, № 7, 10.
109. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Ф. Н. Нурмухаметов, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B18, 824 (1976).
110. К. А. Андрианов, Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, А. Б. Зачернюк, Е. А. Бурлова, С. И. Сергеенков, ДАН СССР, 232, 810 (1977).
111. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, Г. Л. Слонимский, Тезисы сообщений. Междунар. симп. по микромолекулярной химии (Ташкент, 1978), «Наука», М., 1978, т. 4, стр. 5.
112. Ю. С. Кочергин, А. П. Травникова, А. А. Аскадский, Е. С. Кронгауз, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 20A, 839 (1978).
113. Б. Н. Комаров, И. М. Альшиц, Пластич. массы, 1974, № 7, 61.
114. В. И. Шульмин, Б. Н. Комаров, Там же, 1976, № 9, 65.
115. Э. И. Браилов, С. И. Школьник, Каучук и резина, 1968, № 8, 17.
116. C. W. Macosko, F. G. Mussatti, Polymer Preprints, 14, 103 (1973).
117. Л. А. Файтельсон, В. Д. Киселева, В. И. Алксне, Механика полимеров, 1971, 301.
118. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», М., 1974.
119. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 43, 1102 (1974).
120. S. Newtan, W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., 60, 648 (1956).
121. S. Crisp, B. G. Lewis, A. D. Wilson, J. Dent. Res., 54, 1173 (1975).
122. A. G. de Castro, D. Bourgoin, M. Joly, Rheol. Acta, 8, 295 (1969).
123. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, E. P. Plotnikova, O. Yu. Sabsai, N. E. Nikolaeva, Int. J. Polym. Mater., 2, 1 (1972).
124. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Л. И. Гудим, Высокомол. соед., 14B, 244 (1972).
125. В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, С. П. Папков, О. Н. Королькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, О. Б. Семенов, Там же, 16A, 169 (1974).

126. S. P. Parkov, V. G. Kulichikhin, V. D. Kalmykova, A. Ya. Malkin, J. Polym. Sci.. Polymer Phys. Ed., 12, 1753 (1974).
127. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Е. А. Веребская, В. А. Золотарев, Г. В. Виноградов, Коллоидн. ж., 38, 181 (1976).
128. O. C. C. Lin, J. Appl. Polym. Sci., 19, 199 (1975).
129. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, ДАН СССР, 154, 1421 (1964).
130. J. Meewis, R. de Bleyser, J. Colloid Interface Sci., 40, 360 (1972).
131. K. Ono, K. Murakami, J. Polym. Sci., Polymer Letters Eds., 15, 507 (1977).
132. G. C. Finer, F. Franks, M. C. Phillips, A. Suggett, Biopolymers, 14, 1995 (1975).

НИИ Пластмасс НПО «Пластмассы», Москва
