

Г. В. СТРАТУЛАТ, И. Н. ВЛОДАВЕЦ, академик П. А. РЕБИНДЕР
ДОЛГОВЕЧНОСТЬ КОНДЕНСАЦИОННЫХ СТРУКТУР
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ПОСТОЯННОМ НАПРЯЖЕНИИ
СДВИГА

Измерения долговечности (времени существования без разрушения) при действии постоянных напряжений сдвига позволяют получить новые интересные характеристики коагуляционных структур (¹, ²), которые могут быть интерпретированы в рамках общей флуктуационной теории прочности (³). Не менее важной представляется возможность изучения аналогичных характеристик высокомолекулярных конденсационных структур — нетекучих дисперсных структур, возникающих в результате выделения новых дисперсных фаз из метастабильных растворов высокомолекулярных соединений (⁴).

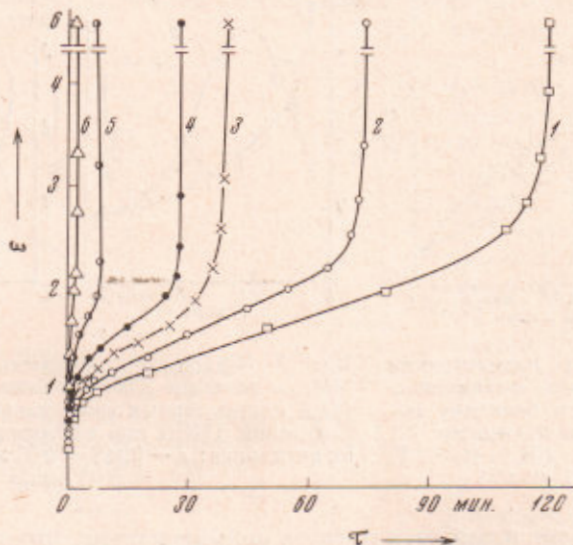


Рис. 1. Кинетика развития деформации конденсационных структур (сформированных из 20% раствора ПВС при 10° С) при различных напряжениях сдвига ($\text{н}\cdot\text{см}^{-2}$): 1 — 0,21, 2 — 0,23, 3 — 0,25, 4 — 0,26, 5 — 0,30, 6 — 0,32. Исследование при 20° С

Водные растворы поливинилового спирта (ПВС), приготовленные при 90° С и содержащие 20% полимера, заливались в плоско-параллельные кюветы прибора Вейлера — Ребиндера с заранее вставленными в них рифлеными пластинками, охлаждались до 10—20° и выдерживались при постоянной температуре в течении 15 суток. Специальные опыты показали, что формирование конденсационной структуры за это время полностью завершается; как нарастание прочности, так и нарастание интенсивности светорассеяния (⁵), свидетельствующие о превращении однофазной системы в двухфазную, прекращаются.

Как вытекает из результатов изучения фазовых равновесий в системах

ПВС — вода (⁵), фаза, образующая каркас структуры, сформированной при 10°, содержит около 48% полимера и составляет 38% всей массы системы, при 20° содержит около 50% полимера и составляет около 32% массы. Эта фаза практически не обладает текучестью, но способна к значительным обратимым деформациям. Характер процессов развития деформации сдвига при постоянных напряжениях, приложенных к структуре, сформировавшейся при 10° виден из рис. 1 (измерения проводились при 20°). Несмотря на то, что обратимые (высокоэластические) деформации были довольно значительны, момент разрушения структуры (полного вырывания пластики) удавалось зафиксировать достаточно точно. На рис. 2 представлена зависимость долговечности от напряжения сдвига, найденная при различных температурах для конденсационных структур ПВС, сформированных при 10°. Там же приведена зависимость $\lg \tau$ от P для структуры ПВС, сформированной из того же 20% раствора при 20°. Как видно из этого графика, все измерения, проведенные в изотермических условиях, подтверждают наличие для изученных структур линейной зависимости логарифма долговечности от напряжения сдвига, которая в принципе, несомненно, может быть истолкована с точки зрения флуктуационной теории прочности. Такое

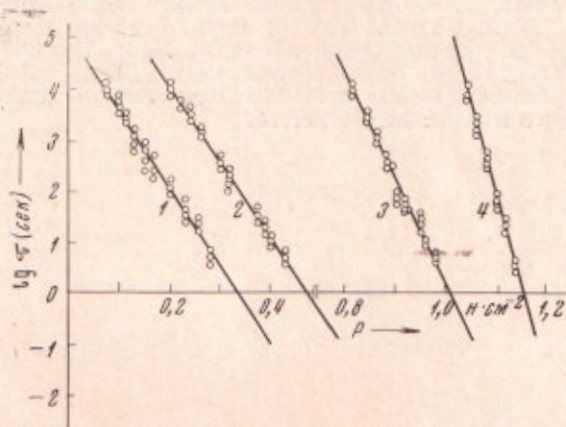


Рис. 2. Долговечность конденсационных структур, измеренная при: 1, 2 — при 20°, 3 — при 15°, 4 — при 10° (температура формирования структур из 20% раствора ПВС: 1 — 20°, 2—4 — 10°)

истолкование, однако, для рассматриваемой системы оказывается значительно более сложным, чем, например, для изученных ранее коагуляционных структур бентонитов.

Структуры, полученные охлаждением одного и того же раствора поливинилового спирта до различных температур (10 и 20°) обнаруживают при 20° совершенно разные значения долговечности; при одних и тех же напряжениях сдвига долговечность структуры, сформированной при 10°, примерно в 100 раз превышает долговечность структуры, сформированной при 20°. Структура, сформировавшаяся при 10°, но подвергнутая исследованию при разных температурах от 10 до 20°, обнаруживает еще более поразительное различие в свойствах. Из полученных данных вытекает, что, например, при напряжении сдвига $1 \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$ долговечность при 15° С почти на 8 десятичных порядков, а при 10° более чем на 13 десятичных порядков превышает долговечность этой структуры при 20°. Столь значительные изменения, по-видимому, связаны с большой сложностью тех влияний, которые оказывают изменения температуры на характер конденсационных структур ПВС в воде. С одной стороны, изменение температуры может приводить к изменению количества фазы, образующей структурный каркас, с другой стороны — к изменению состава (содержания полимера в этой фазе); не исключена

возможность и специфических структурных изменений, на которые накладываются «нормальные» зависимости долговечности этой фазы от температуры.

Отмеченные трудности, как нам кажется, не препятствуют дальнейшему изучению долговечности высокомолекулярных конденсационных структур при постоянных напряжениях сдвига и могут даже, в известном смысле, стимулировать такое изучение, на первых порах — с целью накопления большего объема экспериментальных данных, которые позволили бы приступить к более детальному рассмотрению полученных количественных зависимостей.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 IV 1970

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Влодавец, Г. В. Стратулат, Н. Н. Серб-Сербина, ДАН, 189, № 5, 1035 (1969). ² Г. В. Стратулат, И. Н. Влодавец и др., ДАН, 192, № 2, 130 (1970). ³ С. Н. Журков, Вести. АН СССР, № 11, 78 (1957). ⁴ П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец, Наука и человечество, 1968. ⁵ Г. Н. Кормановская, Сборн. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, 1967, стр. 81.