

Кулезневым [9]. В данной работе было проверено влияние повторных проплавлений через капилляр на вязкость расплава ПОМ и ПС. Эксперименты свидетельствуют, что вязкости исходных компонентов практически не изменяются в результате пятикратного проплавления через капилляр в условиях, описанных в методической части.

В данном случае причиной диспергирования ПОМ являются релаксационные процессы, протекающие при повторных плавлениях экструдатов и приводящие к распаду микроволокон на капельки гораздо меньшего диаметра, чем диаметр частиц ПОМ в исходном порошке [5].

Изменение степени диспергирования ПОМ сказывается на величине разбухания экструдата (рис. 4), причем как и в первом случае, B в начале растет с уменьшением размера частиц ПОМ, а затем падает. Таким образом, еще раз экспериментально подтверждилось, что зависимость разбухания от степени диспергирования волокнообразующего компонента выражается кривой с максимумом.

Полученные данные имеют практическое значение, поскольку они свидетельствуют о том, что явление специфического волокнообразования для смеси ПОМ — ПС наиболее отчетливо выражено при размере частиц ПОМ $\sim 1,5 \text{ мкм}$.

Киевский технологический институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
17 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, М. Ю. Кучинка, Г. В. Виноградов, К. А. Зубович, Высокомолек. соед., Б15, 576, 1973.
2. А. В. Юдин, М. В. Цебренко, М. Якоб, М. Ю. Кучинка, В. Е. Вишневский, Г. В. Виноградов, Препринты докладов Международного симпозиума по химическим волокнам, Калиниц, 3, 139, 1974.
3. Л. Б. Кандырин, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1971.
4. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Сб. докл. II национальной конференции, Варна, 1976, стр. 394.
5. М. В. Цебренко, Высокомолек. соед., А20, 93, 1978
6. М. В. Цебренко, М. Якоб, М. Ю. Кучинка, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов, Intern. J. Polymer Mater., 3, 99, 1974.
7. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
8. М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, Т. И. Аблазова, А. В. Юдин, Коллоидн. ж., 38, 200, 1976.
9. В. Н. Кулезнев, А. В. Грачев, Ю. П. Мирошников, Коллоидн. ж., 38, 265, 1976.

УДК 541.64 : 536.7

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Вшивков С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д.

В последнее время было показано, что фазовое равновесие полимерных систем может изменяться в процессе течения. Теоретически это было рассмотрено Френкелем [1], согласно представлениям которого в гидродинамическом поле должно происходить смещение бинодали в сторону более высоких температур и меньших концентраций полимера. При этом однофазный в исходном состоянии раствор может оказаться под новой бинодалью, т. е. система становится термодинамически неустойчивой и расплаивается.

В этом направлении имеется только одна работа Фер Стрэйта и Филиппова [2], посвященная экспериментальному исследованию фазового равновесия текущих растворов. Авторы показали, что при течении растворов полистирола (в декалине и ди-2-этилгексилфталате) происходит ухудшение смешиваемости компонентов, в результате чего верхняя критическая температура растворения повышается.

В данной работе изучено фазовое равновесие в статических и динамических условиях трех полимерных растворов с верхними и нижними критическими температурами растворения (ВКТР и НКТР): ПС с $\bar{M}_w = 3,3 \cdot 10^6$ ($\bar{M}_n/\bar{M}_w = 1,06$) в циклогексане (ЦГ); ПММА с $\bar{M}_w = 9,9 \cdot 10^4$ в *n*-бутаноле и полизтиленоксида (ПЭО) с $\bar{M}_w = 4,0 \cdot 10^4$ в воде.

Молекулярные массы ПЭО определяли методом светорассеяния, молекулярные массы ПС и ПММА были определены ранее [3, 4]. Все растворители очищали по методикам [5].

Температуры фазового разделения в статических условиях определяли по методике [6]. Фазовое равновесие текущих растворов исследовали с помощью прибора, схема которого приведена на рис. 1. В резервуар P помещали раствор, термостатирование которого осуществляли с помощью рубашки. Температуру определяли с помощью термометра T . Время термостатирования составляло 15 мин. при точности $\pm 0,1^\circ$. При истечении раствора через капилляр K поддерживали постоянный градиент скорости, задавая с помощью компрессора необходимое избыточное давление, измеряемое манометром. Градиент скорости течения рассчитывали по уравнению [7]

$$D = \frac{4Q}{\pi r^3 t},$$

где Q — объем вытекающего раствора; r — радиус капилляра; t — время истечения.

Градиент скорости задавали таким, чтобы течение раствора было ламинарным, для чего подсчитывали каждый раз число Рейнольдса. Опыты проводили при ступенчатом повышении и понижении температуры на $1-3^\circ$ с последующим термостатированием в течение 20 мин. Температуру фазового разделения.

Рис. 1. Схема прибора для изучения фазового равновесия текущих растворов

температуры на $1-3^\circ$ с последующим термостатированием в течение 20 мин. Температуру фазового разделения.

На рис. 2, 3 приведены фазовые диаграммы состояния изученных систем в статических и динамических условиях.

Системы ПС — ЦГ и ПММА — бутанол обладают ВКТР, которые соответственно равны 33,0 и 84,6, что согласуется с литературными данными [8, 9]. В условиях течения ВКТР обеих систем заметно повышается, а критическая концентрация понижается.

Явление фазового разделения при охлаждении характерно для систем, компоненты которых склонны к самоассоциации. В случае системы ПС — ЦГ это может быть связано с взаимодействием π -электронов бензольных колец ПС [10]. В системе ПММА — бутанол возможна ассоциация макромолекул ПММА с образованием стереокомплексов [11] и самоассоциация молекул бутанола, затрудняющая его взаимодействие с ПММА. Повышение температуры приводит к ослаблению взаимодействия между однородными молекулами и к улучшению смешиваемости компонентов.

Система ПЭО — вода при нагревании расслаивается по жидкостному механизму и обладает НКТР, которая закономерно понижается с увеличением молекулярной массы полимера (рис. 3, a). При этом для более низкомолекулярных фракций НКТР лежит в области температур выше температуры кипения воды, а растворы ПЭО с $\bar{M}_w = 4,0 \cdot 10^4$ расслаиваются при $96-98^\circ$. На основании представленных на рис. 3 данных из зависимо-

сти $T_{\text{крит}}^{-1}$ от $M^{-1/2}$ (рис. 3, б) нами была рассчитана Θ -температура этой системы, которая оказалась равной 96° , что находится в хорошем согласии с данными работы [13], в которой она была определена из температурной зависимости второго вириального коэффициента.

В динамическом режиме изучали растворы ПЭО, обладающие в статических условиях НКТР, равной 106° . Как следует из рис. 2, в, НКТР

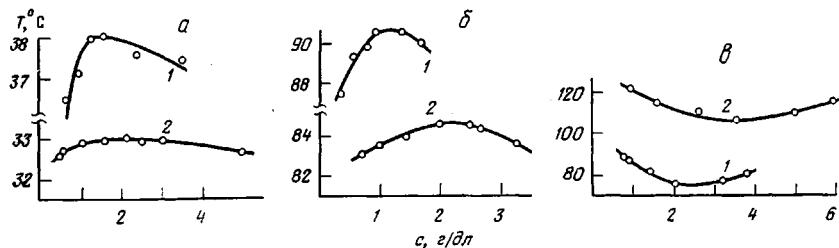


Рис. 2. Диаграммы состояния систем:
а — ПС — циклогексан; б — ПММА — бутанол; в — ПЭО — вода. $D \cdot 10^{-4}$, сек $^{-1}$: 2,1 (1а); 3,0 (1б); 0,95 (1 в) и 0 (2)

оказалась на 40° ниже. Данные о влиянии гидродинамического поля на НКТР получены впервые.

Повышение ВКТР и понижение НКТР означает ухудшение взаимной смешиваемости компонентов и образование устойчивых ассоциатов полимера при температурах, при которых в статических условиях они не образуются.

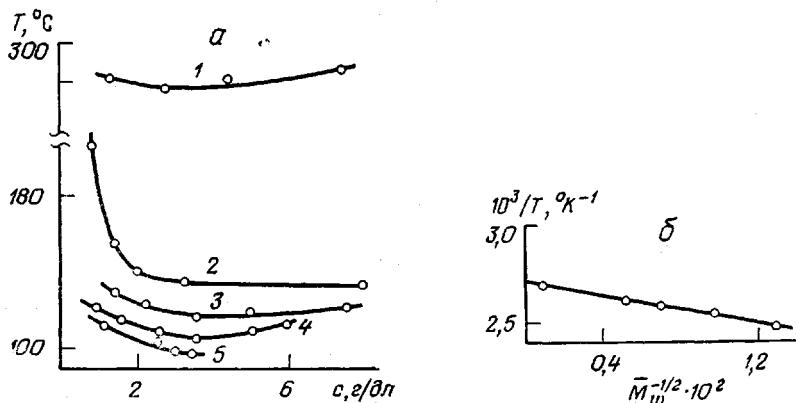


Рис. 3. а — Диаграмма состояния системы ПЭО — вода с \bar{M}_w (ПЭО) = 1600 (1); $5,0 \cdot 10^3$ [12] (2); $2,1 \cdot 10^4$ (3); $4,0 \cdot 10^4$ (4); $1,4 \cdot 10^5$ (5); б — зависимость обратной критической температуры от $\bar{M}_w^{-1/2}$ для системы ПЭО — вода

В работах [1, 2, 14] это объясняется разворачиванием макромолекулярных клубков в механическом поле и ориентацией цепей в направлении потока, что приводит к увеличению числа контактов между макромолекулами, т. е. к увеличению степени ассоциации.

Следует отметить, что в отличие от растворов ПС и ПММА фазовое разделение растворов ПЭО в динамических условиях происходило необратимо: растворы после прекращения течения оставались мутными, что свидетельствует об образовании в гидродинамическом поле достаточно крупных надмолекулярных частиц, которые, как показали исследования их в поляризационном микроскопе, имеют аморфную структуру. Эти частицы, нерастворимые ни при охлаждении до 20° , ни при нагревании

до 200°, являются результатом макрорасслаивания системы. Их образованию, по-видимому, предшествует ассоциация, которая наблюдается в растворах ПЭО при температурах примерно на 40–50° ниже температуры расслаивания [15].

Нам представляется, что эти ассоциаты играют большую роль в явлении гашения турбулентности такими растворами. Исчезновение эффекта Томса со временем может быть связано с необратимым образованием в гидродинамическом поле из этих ассоциатов крупных частиц, т. е. с макрорасслаиванием системы.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
23 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Сб. Теория формования химических волокон, «Химия», 1975, стр. 91.
2. G. Ver Strate, W. Philippoff, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed.. 12, 267, 1974.
3. В. М. Андреева, А. А. Тагер, И. С. Фоминых, О. Л. Замараева, Высокомолек. соед., A18, 206, 1976.
4. Т. И. Шолохович, Кандидатская диссертация, Свердловск, Уральский гос. ун-т, 1975.
5. М. Вайсбергер, Э. Проккауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
6. А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., A10, 1661, 1968.
7. Д. М. Мак-Келви, Переработка полимеров, «Химия», 1965.
8. С. А. Вшивков, А. А. Тагер, Н. Б. Гайфулина, Высокомолек. соед., B18, 25, 1976.
9. E. Jenkel, K. Gorke, Z. Naturforsch., A5, 556, 1950.
10. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», 1967, стр. 207.
11. W. Borchard, M. Pyrlyk, G. Rehage, Makromolek. Chem.. 145, 169, 1971.
12. G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 53, 921, 1957.
13. C. Strazielle, Makromolek. Chem., 119, 50, 1968.
14. С. Я. Френкель, Н. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 447.
15. А. А. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Д. В. Секачева, Высокомолек. соед., A16, 9, 1974.

УДК 541(64+127) : 539.2

О СООТВЕТСТВИИ КИНЕТИЧЕСКОГО И СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДОВ ПРИ ОПИСАНИИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Иржак В. И.

Применение статистических методов описания процессов формирования и структуры сетчатых полимеров базируется на постулатах Флори [1]: реакционная способность макромолекул и функциональных групп не зависит от размера и сложности макромолекул; вероятность взаимодействия между функциональными группами, принадлежащими различным цепям, не зависит от их величины и сложности, но определяется только общей концентрацией функциональных групп в соответствии с обычными законами химической кинетики; реакции между группами, принадлежащими одной и той же макромолекуле, запрещены. Вопрос о применимости статистических методов в условиях, когда эти ограничения на систему не наложены, остается открытым, хотя имеется достаточное количество работ,