

симость содержания гель-фракции от дозы аналогична приведенной на рис. 5.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменение ЛПЭ излучения влияет на радиационные выходы стабилизированных ПМЦ и двойных связей в облученном ПВФ, однако практически не оказывает влияния на скорость сшивания макромолекул полимера. Выход ПМЦ уменьшается с ростом линейной передачи энергии излучения за счет рекомбинации радикалов в треках, которой способствует более высокая концентрация этих частиц и более высокая температура в треках по сравнению с окружающим объемом. Полученные данные подтвердили высказанное ранее мнение [1] о том, что при облучении ПВФ образуются в основном радикалы вида $\sim\text{CH}_2-\text{CF}-\text{CH}_2\sim$. Ввиду того, что α -частицы создают цилиндрические треки и при этом поражается меньшее количество макромолекул полимера, чем при облучении γ -лучами Co^{60} , эффективность образования двойных и сопряженных связей, а также полиеновых радикалов уменьшается с ростом линейной передачи энергии излучения. В ПВФ при размораживании, вероятно, происходит миграция радикального центра, так как скорость сшивания макромолекул не изменяется с увеличением ЛПЭ. Можно полагать, что радиационная стойкость ПВФ не будет существенно изменяться с ростом ЛПЭ воздействующего излучения, так как этот полимер одинаково сшивается как при действии γ -излучения Co^{60} , так и при действии тяжелых заряженных частиц. Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных условий радиационной модификации свойств ПВФ.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
АН УССР

Поступила в редакцию
30 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клинишпонт, Высокомолек. соёд., A17, 989, 1975.
2. N. J. Holbert, B. E. Wagner, E. H. Poingexter, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 825, 1975.
3. Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., A16, 1265, 1974.
4. Я. И. Лаврентович, А. Б. Зверев, А. А. Великовский, А. М. Кабакчи. Химия высоких энергий, 3, 147, 1969.
5. W. C. Windley, T. S. Elleman, J. Nucl. Energy, 21, 803, 1967.

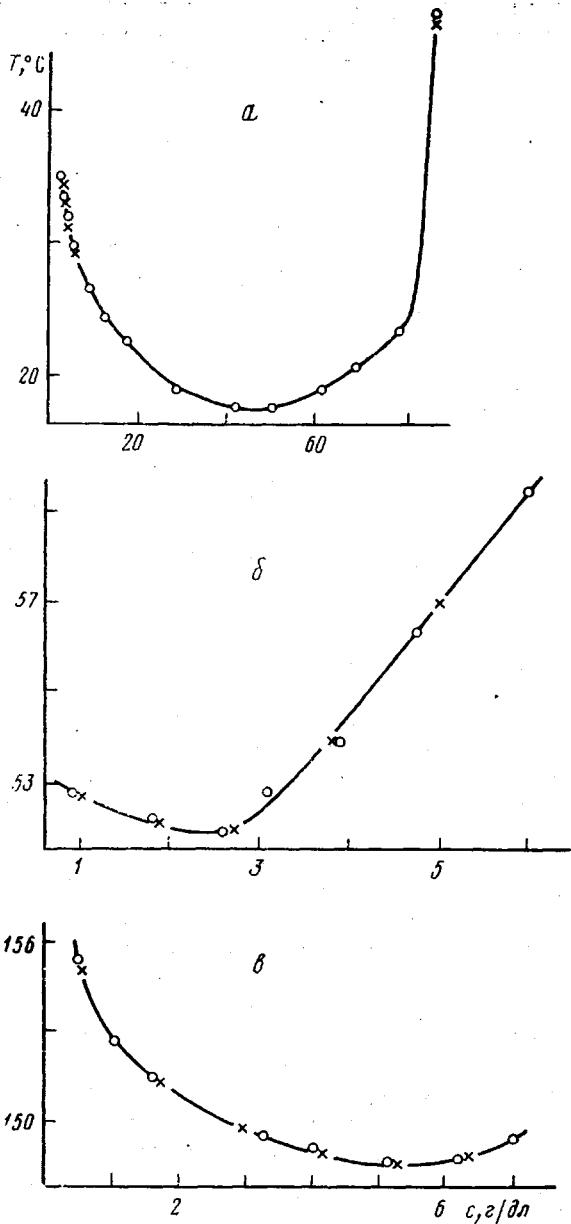
УДК 541.64:532.77:536.7

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Вишневков С. А., Тагер А. А.

Недавно было показано, что гидродинамическое поле оказывает влияние на фазовое равновесие бинарных систем полимер — растворитель [1—4]. При этом верхняя критическая температура растворения повышается, а нижняя — понижается, т. е. взаимная смешиваемость компонентов ухудшается. Это явление было объяснено разворачиванием макромолекул и их ориентацией в направлении потока, что должно приводить к увеличению степени ассоциации [5].

С другой стороны, в работе [6] было показано, что наложение внешнего механического поля приводит к понижению верхней критической температуры растворения трехкомпонентной системы ПС — этилцеллюлоза — бензол. Авторы работы [6] объяснили это разрушением капель сосуществующих фаз механическим полем.



Диаграммы состояния систем полиоксипропилендиол – вода (а), ПАК – диоксан (б) поли-*n*-хлорстирол – изобутилацетат (в) в статических и динамических условиях; градиент скорости сдвига $D=0$ (кружки); $D=3 \cdot 10^4$ (а), $4,2 \cdot 10^4$ (б) и $4,1 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ (в) (кресты)

Известно, что внешнее механическое поле может оказывать на реологические свойства расплавов и растворов полимеров прямо противоположное действие, вызывая разворачивание макромолекул и их ориентацию, приводящую к образованию надмолекулярных структур, и разрушение имеющихся структурных образований [7]. В зависимости от соотношения этих эффектов при увеличении напряжения или скорости сдвига вязкость расплава и раствора может понижаться, повышаться и оставаться неизменной. Очевидно, это должно по-разномуказываться и на фазовом равновесии, которое, как показано ниже, может и не изменяться во внешних полях.

Для исследования были взяты три системы, обладающие нижней критической температурой растворения: полиоксипропилендиол с $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^3$ — вода, полиакриловая кислота с $\bar{M}_n = 2,1 \cdot 10^4$ — диоксан и поли-*n*-хлорстирол с $\bar{M}_n = 1,0 \cdot 10^6$ — изобутилацетат.

Молекулярные массы ПАК и поли-*n*-хлорстирола определяли вискозиметрически в растворах диоксана и этилбензола с использованием соотношений: $[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-4}$; $M^{0,5} (T=30^\circ) [8]$, $[\eta] = 21,79 \cdot 10^{-5}$; $M^{0,61} (T=30^\circ) [9]$ соответственно. Молекулярная масса полиоксипропилендиола была определена ранее [10].

Фазовые диаграммы получали методом точек помутнения в статических и динамических условиях. Градиент скорости сдвига D меняли в пределах $10^3 - 10^4 \text{ сек}^{-1}$. Подробно методика исследования описана в работе [2].

На рисунке представлены фазовые диаграммы всех трех систем, обладающих нижними критическими температурами растворения, что свидетельствует об ухудшении смешиваемости компонентов при нагревании. Нижние критические температуры растворения систем полиоксипропилендиол — вода и ПАК — диоксан лежат в области температур ниже $T_{\text{кип}}$ более летучего компонента, т. е. относятся к первому типу нижних критических температур растворения [7], характерных для систем, между молекулами компонентов которых образуются водородные связи, разрушающиеся при нагревании. Для системы полиоксипропилендиол — вода разрушение сольватов при повышении температуры доказано спектроскопически [11]. В системе ПАК — диоксан — при $\sim 40^\circ$ наблюдается переход клубок — глобула [12].

Нижняя критическая температура растворения системы поли-*n*-хлорстирол — изобутилацетат лежит в области температур выше $T_{\text{кип}}$ изобутилацетата и относится ко второму типу температур, характерному для систем, в которых молекулы компонентов различаются своими размерами, в том числе для растворов полимеров [13]. Причиной нижних критических температур растворения этого типа является разница в свободных объемах компонентов.

Как видно из рисунка, температуры фазового разделения для всех трех систем не изменяются приложении гидродинамического поля, что, по-видимому, связано прежде всего с затрудненностью ориентационных процессов. Невозможность разворачивания молекул обусловлена низкой молекулярной массой изученного образца полиоксипропилендиола и высокой стабильностью глобул ПАК, обусловленной сильными внутримолекулярными связями. Разворачивание в потоке макромолекул поли-*n*-хлорстирола препятствует тепловое движение ($T \sim 150^\circ$). Таким образом, ориентационные эффекты у всех трех систем выражены не сильно и они компенсируются эффектом разрушения зародышей новых фаз. Это приводит к неизменности положения пограничных кривых.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
5 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ver Strate, W. Philippoff, J. Polymer. Sci., Polymer. Lett., Ed., 12, 267, 1974.
2. С. А. Вшивков, А. А. Тагер, А. Д. Беньковский, Высокомолек. соед., Б20, 603, 1978.
3. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., Б19, 701, 1977.
4. С. Г. Куличихин, Н. Н. Авдеев, А. Е. Чалых, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., Б20, 842, 1978.
5. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, В сб. Теория формирования химических волокон, «Химия», 1975, стр. 91.
6. A. Silberberg, W. Kuhn, Nature, 170, 450, 1952.
7. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978.
8. S. Newman, N. R. Krigbaum, G. Z. Laugier, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
9. J. Izumi, G. Miyake, Polymer J., 4, 205, 1973.
10. С. А. Вшивков, А. А. Тагер, Н. Б. Гайфулина, Высокомолек. соед., Б18, 25, 1976.
11. А. А. Тагер, Б. И. Лиррова, А. Л. Смолянский, Л. Н. Пломадил, Высокомолек. соед., Б17, 61, 1975.
12. C. Cuniberty, U. Bianchi, Polymer, 15, 346, 1974.
13. P. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960.