

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайсберг С. Э. // Радиационная химия полимеров/Под ред. Каргина В. А. М., 1973. С. 376.
2. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982. 272 с.
3. Саенко В. С., Тютнев А. П., Ванников А. В., Пожидаев Е. Д. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 2. С. 182.

Московский институт
электронного машиностроения

Поступила в редакцию
28.XI.1987

УДК 541.64 : 536.7 : 539.3

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — ГЛИЦЕРИН — ВОДА В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Вшивков С. А., Балашова М. И.

Для передачи механической энергии широко применяют гидравлические жидкости [1]. К ним относятся индустриальные и турбинные масла, кремнийорганические вещества, растворы полимеров в смешанных растворителях, например ПЭГ — глицерин — вода. Необходимым условием эксплуатации гидравлических систем в широком диапазоне температур является их термодинамическая устойчивость, сведения о которой дают диаграммы состояния. Фазовое равновесие системы ПЭГ — глицерин — вода в статических условиях изучено в работе [2]. Однако известно [3, 4], что механическое поле может приводить к значительному смещению пограничных кривых, поэтому для оценки термодинамической устойчивости необходимо исследовать фазовое равновесие гидравлических жидкостей не только в статических, но и в динамических условиях. В этой связи цель настоящей работы — изучение влияния сдвигового поля на фазовое равновесие данной системы, для которой характерно кристаллическое разделение фаз при охлаждении и аморфное расслаивание при нагревании.

Исследовали два кристаллических образца ПЭГ¹ с $M_w = 1,8 \cdot 10^3$ и $3,3 \cdot 10^4$ (определен методом седиментации [5] с помощью ультрацентрифуги МОМ-3170). Использовали бидистиллированную воду и глицерин квалификации ч. Растворы ПЭГ готовили при 333 К. Температуры фазового разделения T_{fr} определяли методом Алексеева [6], охлаждая и нагревая прозрачные растворы со скоростью 10 град/ч до помутнения. T_{fr} в динамических условиях определяли по методике работы [4].

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости T_{fr} образцов ПЭГ в смешанных растворителях в статических условиях и в режиме течения. Видно, что наложение механического поля приводит к повышению температур кристаллизации и понижению температур аморфного фазового расслоения, т. е. к сужению гомогенной области. Изменение в режиме течения положения пограничных кривых, характеризующих аморфное и кристаллическое разделение фаз одной и той же системы, обнаружено впервые.

Смещение пограничных кривых в механическом поле связывают [3, 4, 7] с разворачиванием макромолекул при течении и ориентацией цепей, что приводит к увеличению межцепного взаимодействия и способствует образованию зародышей новой фазы. Более наглядно влияние

¹ Образцы ПЭГ были предоставлены Институтом органической химии СО АН СССР.

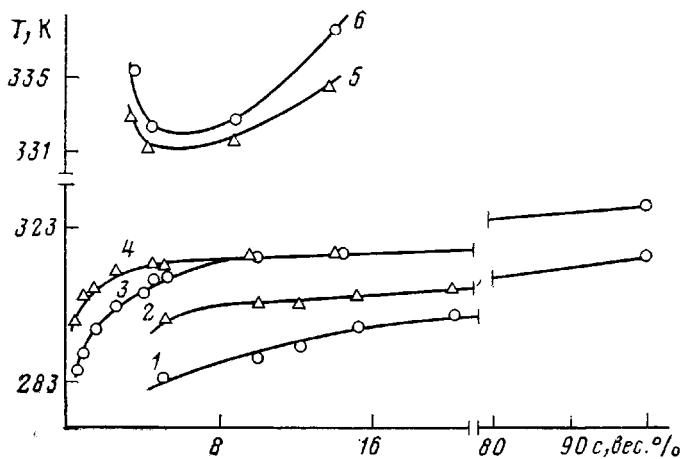


Рис. 1

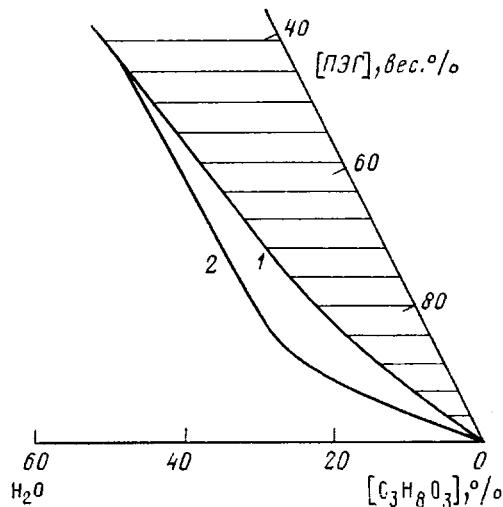


Рис. 1. Концентрационные зависимости T_{ϕ} в статических (1, 3, 6) и динамических условиях (2, 4, 5) для системы ПЭГ – глицерин – вода. Скорость сдвига $\gamma = 0$ (1, 3, 6) и 248 с^{-1} (2, 4, 5). $M_w = 1,8 \cdot 10^3$ (1, 2) и $3,3 \cdot 10^4$ (3–6); весовое соотношение глицерина : вода = 90 : 10 (1, 2) и 80 : 20 (3–6). 1–4 – кристаллическое фазовое разделение; 5, 6 – аморфное расслаивание растворов ПЭГ. с – содержание ПЭГ

Рис. 2. Пограничные кривые системы ПЭГ ($M_w = 1,8 \cdot 10^3$) – глицерин – вода в статических (1) и динамических условиях (2) при 293 К

Рис. 2

сдвигового поля проявляется в зависимости величины ΔT (разности между температурами кристаллического разделения фаз в режиме течения и в статических условиях) от концентрации c раствора. Это видно из приведенных ниже данных. Для системы ПЭГ ($M_w = 1,8 \cdot 10^3$) – глицерин – вода (90 : 10 вес. ч.)

c , вес. %	5,01	9,96	12,0	15,0	20,0	100
ΔT , К	15	18	10	7	7,5	0

Для системы ПЭГ ($M_w = 3,3 \cdot 10^4$) – глицерин – вода (80 : 20 вес. ч.)

c , вес. %	0,50	0,69	2,50	3,90	4,45	5,09	9,58	13,8	100
ΔT , К	13	17	11	2,5	4,0	2,5	0	0	0

Эти результаты свидетельствуют о том, что для растворов обоих образцов ПЭГ зависимость $\Delta T - c$ имеет экстремальный характер. Аналогичная зависимость была обнаружена ранее для других систем полимер – растворитель [4]. С увеличением ММ полимера максимум сдвигается в область более разбавленных растворов.

Экстремальный характер зависимости ΔT от концентрации обусловлен, по-видимому, следующими причинами. В разбавленных растворах макромолекулы более или менее изолированы, поэтому при наложении механического поля не происходит существенного изменения их взаимодействия, а следовательно, и смешиваемости компонентов. При увеличении концентрации ПЭГ в растворе образуется флуктуационная сетка зацеплений в результате усиливающегося взаимодействия между макромолекулами и их ассоциатами, присутствующими в водных растворах [8]. Формирование сетки для ПЭГ большей ММ начинается в области более разбавленных растворов. Образующаяся флуктуационная сетка еще не препятствует протеканию ориентационных процессов, и взаимодействие между макромолекулами велико, поэтому гидродинамическое поле существенно влияет на T_{fr} . При последующем росте концентрации частота сетки увеличивается, что препятствует протеканию ориентационных процессов и ослабляет влияние поля на T_{fr} . Для расплавов образцов ПЭГ $\Delta T=0$.

На рис. 2 сопоставлены результаты исследования фазового равновесия системы ПЭГ ($M_w=1,8 \cdot 10^3$) — глицерин — вода при 293 К в статических условиях и в режиме течения. В области составов, ограниченной кривыми 1 и 2, растворы, устойчивые к фазовому разделению в статических условиях, теряют свою устойчивость в режиме течения.

ЛИТЕРАТУРА

- Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости/Под ред. Сухотина А. М. Л., 1979. 360 с.
- Лопырев В. А., Шаглаева Н. С., Тагер А. А., Коган Б. П., Гельман А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 503.
- Малкин А. Я., Куличихин С. Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
- Вшивков С. А., Сафонов А. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.
- Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию полимеров. М., 1978. 328 с.
- Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайбулина Н. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 2. С. 25.
- Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. // Теория формирования химических волокон. М., 1975. 297 с.
- Тагер А. А., Вшивков С. А., Андреева В. М., Секачева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 9.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
30.XII.1987

УДК 541(64+15) : 536.4

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСАДКИ ОБЛУЧЕННОГО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Виноградова Т. Б., Матвеев В. К., Сирота А. Г.,
Шириянин В. Т.

Особенности проявления эффекта памяти термоусаживающихся изделий из ПВДФ изучались в работе [1].

В настоящей работе рассмотрены особенности термической усадки таких изделий из ПВДФ с добавкой N,N'-m-фенилендималеимида (ФДМИ), являющегося эффективным сенсибилизатором [2, 3] и термостабилизатором [4] полимера. Пространственная сетка сенсибилизированного ПВДФ формируется с участием ФДМИ [3]. В этой связи предполага-