ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVIII 1976 № 5

УДК 541.64:536.7

МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ПОЛИМЕР — КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПЛАСТИФИКАТОР

В. А. Головин, Ю. М. Лотменцев, В. А. Андреев

Предложен метод построения диаграммы фазового состояния систем полимер – кристаллический пластификатор, основанный на изучении термодинамических свойств концентрированных полимерных растворов в области температур, превышающих температуру плавления $T_{пл}$ пластификатора. Результаты определения температур фазового равновесия, рассчитанных по предложенному методу, сопоставлены с результатами непосредственного определения $T_{пл}$ оптическим методом. Показано, что предложенный метод позволяет проводить быстрое определение температуры кристаллизации пластификатора из полимерного раствора с достаточной точностью. Применение метода для изучения фазового равновесия в системе полимерный раствор – кристаллический пластификатор позволяет отказаться от длительного термостатирования растворов при низких температурах. Метод может быть использован для изучения широкого круга систем полимер – пластификатор.

Наиболее общим способом описания фазового расслоения в полимерных растворах, в том числе процессов кристаллизации пластификатора, является построение диаграмм фазового состояния. По аналогии с низкомолекулярными растворами в полимерных растворах также должно наблюдаться снижение температуры кристаллизации как полимера, так и растворителя. При изучении системы желатина — вода [1, 2] было экспериментально показано снижение температуры плавления растворителя, особенно сильное в области малого содержания низкомолекулярного компонента. Однако в работах [3, 4] для ряда систем полимер — пластификатор в процессе калориметрических исследований наблюдалась кристаллизация только «несвязанного», т. е. не участвующего в сольватации полимерных цепей пластификатора, причем некоторое снижение температуры плавления пластификаторов авторы объясняют влиянием примесей. В связи с этим необходимо отметить, что при низких температурах протекание процессов кристаллизации затруднено в связи с малой скоростью протекания релаксационных процессов и вследствие этого возможностью длительного нахождения раствора в переохлажденном состоянии. В этих случаях прямые экспериментальные методы построения кривой кристаллического равновесия становятся мало надежными и при работе с неравновесными системами могут привести к ошибочным выводам. Вследствие этого было бы целесообразно для построения кривых кристаллизации пластификатора проводить исследования в условиях, обеспечивающих достаточно быстрое протекание релаксационных процессов. Цель данной

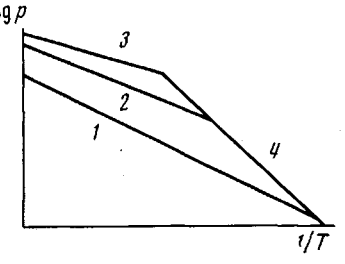

Рис. 1. Схема расчета температур кристаллизации пластификатора:

1 и *2* — температурные зависимости давления пара для составов с различным содержанием пластификатора, *3* и *4* — то же для жидкого и кристаллического пластификатора

работы — разработка расчетного метода построения кривых кристаллизации растворителей из концентрированных полимерных растворов на основании изучения термодинамических свойств растворов в области температур выше $T_{пл}$ пластификатора.

В соответствии с термодинамикой процессов смешения условием равновесия раствора пластификатора в полимере с кристаллами пластификатора является равенство их химических потенциалов

$$\Delta\mu_1=\mu_1^{p}-\mu_1^{0}=0, \qquad (1)$$

где μ_1^{p} — химический потенциал пластификатора в полимерном растворе; $\mu_1^{0}=\Delta G_1^{0}$ — свободная энергия пластификатора в кристаллическом состоянии. В соответствии с известным соотношением

$$\Delta\mu_1=RT\ln p_1/p_1^{0} \qquad (2)$$

(p_1 и p_1^{0} — давление насыщенного пара над полимерным раствором и пластификатором соответственно) и условием равновесия (1) равновесная $T_{пл}$ может быть определена как температура, при которой давление пара пластификатора над раствором равно давлению пара над кристаллами пластификатора. Известно, что температурные зависимости давления насыщенного пара над пластификатором и полимерными растворами в координатах $\lg p_1=f(1/T)$ могут быть представлены прямыми линиями. Исходя из этого, для графического определения температур кристаллизации использовали схему расчета, приведенную на рис. 1. Равновесную температуру кристаллизации определяли как абсциссу точки пересечения зависимостей $\lg p_1=f(1/T)$ для пластифицированного полимера и кристаллического пластификатора.

Необходимо отметить, что если температурная зависимость давления пара над кристаллическим пластификатором не может быть определена экспериментально, например в случае низкой $T_{пл.}$ растворителя, зависимость $\lg p_1^{0}=f(1/T)$ ниже $T_{пл}$ может быть рассчитана по уравнению Клаузиуса — Клапейрона $\partial\ln p/\partial(1/T)=-\Delta H_{субл}/R$, где $\Delta H_{субл}=\Delta H_{исп}+\Delta H_{пл}$ ($\Delta H_{субл}$, $\Delta H_{исп}$, $\Delta H_{пл}$ — теплоты сублимации, испарения и плавления соответственно), если известны зависимость $\lg p_1^{0}=f(1/T)$ для жидкого пластификатора, его $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$.

Температуры кристаллизации в данном случае могут быть определены экстраполяцией зависимостей $\lg p_1=f(1/T)$ для полимерных растворов до пересечения с зависимостью $\lg p_1^{0}=f(1/T)$, построенной для кристаллического пластификатора.

Для проверки возможности использования предлагаемого метода было изучено фазовое равновесие в модельной системе на основе нитрата целлюлозы (НЦ). В качестве кристаллизующегося пластификатора использовали 2,4-динитротолуол (ДНТ). Содержание азота в НЦ=12,0%, вязкость 2%-ного раствора в ацетоне при 25°=2,6° *э*. В работе использовали 2,4-динитротолуол, чистый, $T_{пл}$=70°. Смешение компонентов проводили в водной среде при 80°. После отжима воды проводили вальцевание на лабораторных вальцах при 75—100°.

Для измерения давления пара в работе использовали статический метод [5]. Непосредственное определение $T_{пл}$ проводили с помощью оптического микрометода [6], позволяющего фиксировать процесс плавления по изменению интенсивности поляризованного света, проходящего через образец. Исследования проводили после появления на поверхности образца, хранившегося при комнатной температуре, кристаллов пластификатора в режиме непрерывного нагрева со скоростью 3 *град/мин*.

На рис. 2 представлены температурные зависимости давления насыщенного пара над системой НЦ—ДНТ и кристаллическим ДНТ. Как видно, все зависимости в координатах $\lg p_1=f(1/T)$ могут быть представлены прямыми линиями. Это дает возможность простого нахождения температур кристаллизации пластификатора из полимерного раствора линейной

экстраполяцией температурных зависимостей давления пара над полимерным раствором до пересечения с температурной зависимостью давления пара над кристаллическим пластификатором. Непосредственное определение $T_{пл}$ пластификатора было проведено оптическим микрометодом. Сопоставление $T_{пл}$ пластификатора в системе НЦ—ДНТ, определенных исходя из температурной зависимости давления пара, с результатами непосредственного определения оптическим микрометодом приведено на рис. 3. Как видно из рисунка, предложенный метод определения $T_{пл}$ пластификатора в полимерном растворе по температурной зависимости давления пара обладает достаточно высокой точностью, отклонение расчетных зна-

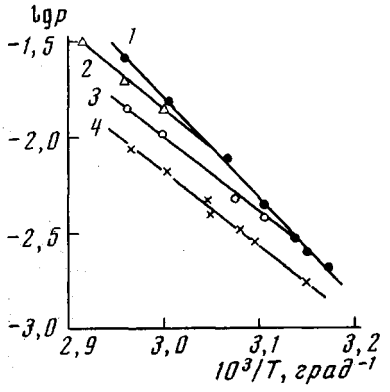

Рис. 2

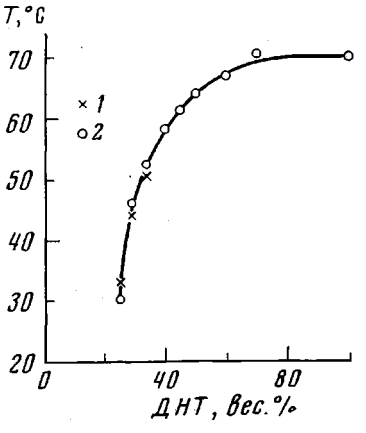

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость логарифма давления насыщенного пара ДНТ от обратной температуры для ДНТ (*1*) и систем НЦ – ДНТ с содержанием пластификатора 35 (*2*), 30 (*3*) и 25 вес.% (*4*)

Рис. 3. Зависимость температуры плавления ДНТ от его содержания в системе НЦ – ДНТ, определенная расчетным (*1*) и оптическим методами (*2*)

чений $T_{пл}$ от определенных оптическим микрометодом не превышает ±2–3°.

К другим достоинствам метода можно отнести то, что отпадает необходимость в длительном термостатировании пластифицированного полимера, что особенно важно при использовании пластификаторов, имеющих низкие $T_{пл}$ и при изучении кристаллизации из растворов с низким содержанием пластификатора, время начала кристаллизации из которых может быть очень большим (так, например, из системы НЦ – ДНТ с содержанием 25 вес.% ДНТ кристаллизация началась после 12 месяцев хранения при 20°).

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
20 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *V. Gröbe,* Faserforsch. und Textiltechn., *21*, 441, 1970.
2. *T. Moran,* Kolloid-Z., *59*, 217, 1932.
3. *Л. Я. Мартыненко, И. Б. Рабинович, Ю. В. Овчинников,* Высокомолек. соед., *Б12*, 696, 1970.
4. *Л. Я. Мартыненко, И. Б. Рабинович, Ю. В. Овчинников, В. А. Маслова,* Высокомолек. соед., *А12*, 841, 1970.
5. *В. А. Головин, Ю. М. Лотменцев, Р. И. Шнеерсон,* Высокомолек. соед., *А17*, 2351, 1975.
6. *Ю. М. Лотменцев, Н. В. Лукьянова, Р. А. Малахов, З. С. Исаева,* Высокомолек. соед., *А16*, 2153, 1974.