

УДК 541.64:536.42

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ РЯДА
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ
ПОЛИОКСИЭТИЛЕНОМ С НЕКОТОРЫМИ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

P. M. Мясникова

Методом контактного препарата изучены двухкомпонентные системы, состоящие из ПОЭ с $M = 2000-40\,000$ с разными низкомолекулярными веществами. Более чем в 20-и системах установлен эвтектический тип диаграммы состояния, определены эвтектические температуры и дана визуальная оценка растворимости низкомолекулярного компонента в твердом ПОЭ (образование твердых растворов внедрения). Система ПОЭ — гидрохинона образует диаграмму состояния со скрытым максимумом, а система ПОЭ — резорцина — с явным максимумом, т. е. с наличием в системе области существования третьей фазы — молекулярного комплекса. Диаграмма состояния системы ПОЭ — резорцин изучена подробно, рентгенографическим методом подтверждено образование в ней молекулярного комплекса, температура плавления которого на 30° превышает температуру плавления ПОЭ, а структура отличается от структур чистых ПОЭ и резорцина.

В монографии [1] достаточно подробно изучен характер межмолекулярных взаимодействий в органических кристаллах. Для этих исследований использовали «модельные» низкомолекулярные вещества. Установлен ряд закономерностей в поведении двухкомпонентных систем, которые образуют твердые растворы, построенные по типу замещения [1–3]. Естественным продолжением этих работ являются начатые нами теперь исследования диаграмм состояния $T_{пл}=f(c)$, структуры и свойств таких бинарных систем, одним из компонентов которых является высокомолекулярное вещество.

Высокомолекулярным компонентом данной работы являлись олигомеры ПОЭ с $M=2000, 6000, 20\,000$ и $40\,000$. При выборе низкомолекулярных компонентов нас интересовала роль нескольких факторов: близость к ПОЭ или большое различие в температурах плавления, жесткость или гибкость молекул при «удобной» или «неудобной» для упаковки их форме, способность к образованию водородных связей и т. п.

Анализ литературных данных показывает, что большая часть бинарных молекулярных систем образует диаграммы состояния с эвтектикой (рис. 1) — тип V по Розебому [4] — т. е. примесь чаще всего понижает температуру плавления вещества.

Для установления типа диаграмм состояний был использован метод контактного препарата Коффлеров [5]: на нагревательном столике поляризационного микроскопа при температуре, превышающей T_A , расплав компонента A втягивается капиллярными силами в половину пространства между предметным и покровным стеклами и быстро охлаждается; затем при более низкой температуре в оставшуюся часть пространства капиллярными силами втягивается расплав компонента B, который при соприкосновении с застывшей границей компонента A может частично его растворить в себе, либо вступить в реакцию, либо оттолкнуться от нее и т. п. В образовавшейся зоне контакта осуществляется непрерывный концентрационный, а следовательно, и температурный переход от чистого компонента A с одного края

зоны до чистого компонента В на другом ее краю. Наблюдение в микроскоп за застывшей зоной контакта при медленном повышении температуры нагревательного столика от комнатной (или более низкой) и до плавления позволяет однозначно определить особые температурные точки в данной системе (например, T_E , T_A , T_B на рис. 1), но оставляет неизвестной концентрацию с компонентов в каждой точке смешанной зоны. Поэтому детальное построение всей диаграммы состояния, если она необходима, требует составления набора смесей с разной концентрацией компонентов [6, 7].

Таким образом, можно по одному контактному препарату при определенном навыке сравнительно быстро определить тип диаграммы состояния. При этом вид всей зоны контакта позволяет качественно судить о хорошей или плохой взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, т. е. о ширине областей α , β и $\alpha+\beta$ (рис. 1).

При работе с ПОЭ некоторые трудности возникли из-за вязкости расплава, которая почти не уменьшается с ростом температуры. Расплав ПОЭ-2000 не вязкий и быстро втягивается под покровное стекло капиллярными силами; у расплава ПОЭ-6000 этот процесс идет медленно, а каплю расплава ПОЭ-40 000 приходилось размазывать покровным стеклом по предметному.

Поскольку первыми опыты было установлено, что изменение молекулярной массы ПОЭ не изменяет типа диаграммы состояния, то в основном в данной работе использовали ПОЭ-2000.

В табл. 1 приведены данные об исследованных нами системах, в которых установлен эвтектический тип диаграммы состояния. Низкомолекулярные компоненты расположены в порядке возрастания их температур плавления; никакой связи между температурами плавления компонентов и эвтектической температурой не обнаружено.

Трудно ожидать, и это подтверждается нашими визуальными наблюдениями, сколько-нибудь заметного внедрения полимера в кристаллическую матрицу низкомолекулярного компонента. Поэтому в последней графе табл. 1 приводится также визуальная, чисто качественная, характеристика растворимости только низкомолекулярного компонента в твердом полимере (рис. 2).

Анализ данных табл. 1 позволяет высказать некоторые предположения, вытекающие из основных принципов органической кристаллохимии [8]. В отличие от наших прежних работ, в которых изучались твердые растворы низкомолекулярных компонентов, построенные по типу замещения, в системах полимер — низкомолекулярное вещество можно ожидать образования в полимере лишь твердого раствора внедрения, причем в межкристаллитном пространстве, куда, видимо, в основном и происходит внедрение, «приладиться к месту» легче гибкой молекуле примеси, особенно если она может еще и связаться водородной связью с ПОЭ. Однако, если водородные связи с ПОЭ или между собой внутри полимерной матрицы образуют жесткие, неудобные для упаковки молекулы (например, α - или β -нафтол), то это затрудняет кристаллизацию; эвтектика остается жидкой при температурах много ниже комнатной.

Основной вывод, вытекающий из табл. 1, заключается в том, что довольно просто подобрать низкомолекулярное вещество, небольшие добавки которого могут понизить температуру плавления ПОЭ на 10–15° или даже сделать его жидким при комнатной температуре.

В системе ПОЭ-2000 — гидрохинон (1,4-диоксибензол) образуется, по-видимому, сложная эвтектическо-перитектическая диаграмма состояния (рис. 3). К сожалению, перитектическая остановка с большим трудом определяется методом Коффлеров даже для смеси низкомолекулярных веществ. Поэтому только рентгенографические исследования могут подтвердить образование в этой системе промежуточной γ -фазы.

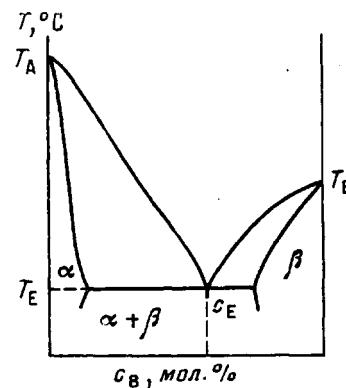


Рис. 1. Эвтектический тип диаграммы состояния

Таблица 1

Системы, в которых обнаружен эвтектический тип диаграммы состояния

Полимер		Низкомолекулярное соединение		T_E , °C	Растворимость в твердом полимере
название	$T_{пл}$, °C	название (структурная формула)	$T_{пл}$, °C		
ПОЭ-2000	52–53	Фенол (C_6H_5OH)	42	Нижне –10	Хорошая
		Дибензил ($C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$)	50		»
		Толан ($C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$)	62		Плохая
		Азобензол ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$)	67		»
		Кумарин ($C_6H_4OCOCH=CH$)	68		Небольшая
		ϵ -Капролактам ($HN(CH_2)_5CO$)	69	40–42	Хорошая
		Стеариновая кислота ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$)	69	49–50	»
		Дифенил ($C_6H_5-C_6H_5$)	69	37–38	Небольшая
		Дурол (1,2,4,5-Тетраметилбензол)	77	44	Плохая
		Аценафтен	92	46	»
		α -Нафтоль ($C_{10}H_7OH$)	96	Нижне –10	Небольшая
		Бензойная кислота (C_6H_5COOH)	122		Хорошая
		β -Нафтоль ($C_{10}H_7OH$)	122		Плохая
		Стильбен ($C_6H_5-CH-CH-C_6H_5$)	124		»
		Парааминоазобензол ($C_6H_5-N=N-C_6H_5-NH_2$)	124		»
		Фениацетин ($CH_3CONHC_6H_4OC_6H_5$)	137	Нижне –40	Небольшая
		Адициновая кислота ($HOOC(CH_2)_4COOH$)	151		Хорошая
		Ферроцен ($C_5H_5-Fe-C_5H_5$)	170		Плохая
		Дибензил	50		Хорошая
		α -Нафтоль	96		Плохая
ПОЭ-6000	60–62	Дибензил	50	41–42	Хорошая
ПОЭ-20000	62–64	Дибензил	50	39–40	Хорошая
Полиэтилен	135	Ферроцен	170	117–120	Плохая

В системе ПОЭ-200 — резорцин (1,3-диоксибензол) зафиксировано существование конгруэнтно плавящегося соединения — молекулярного комплекса (МК), кристаллическая полоска которого после плавления первой эвтектики при T_{e_1} и всего поля сферолитов ПОЭ при T_p отделилась от кристаллического поля резорцина при плавлении второй эвтектики при T_{e_2} ; кристаллы этого комплекса расплавились при $T_{MK}=86^\circ$, после чего граница кристаллического поля резорцина оставалась неподвижной (т. е. ни ПОЭ,



Рис. 2. Фотографии контактных препаратов в оптический микроскоп (зоны контакта обозначены стрелками):

a — система ПОЭ — ферроцен (пример плохой растворимости в ПОЭ); *b* — система ПОЭ — ϵ -капролактам (хорошая растворимость с широкой зоной контакта)

ни молекулярный комплекс в резорцине практически не растворяются); при $T_p=111^\circ$ расплавился весь резорцин.

Контактные препараты с резорцином были приготовлены для ПОЭ других молекулярных масс, во всех случаях зафиксировано существование молекулярного комплекса, температура плавления которого примерно на 30° выше T_p (табл. 2). Для этих препаратов было замечено, что между расплавом первой эвтектики и полоской основного максимума существуют 2–3 полоски разной микроструктуры, каждая из которых плавится целиком при достижении определенной температуры. В системе ПОЭ-20 000 — резорцин такими температурами были 60, 76 и 87° . Можно предположить, что это перитектические температурные остановки, которые свидетельствуют о существовании скрытых максимумов (таких, как на рис. 3), т. е. инконгруэнтно плавящихся соединений. Доказать их существование можно только рентгенографическим методом.

На рис. 4 изображена диаграмма состояния системы ПОЭ-2000 — резорцин, построенная нами «по точкам». По горизонтальной оси отложены концентрации резорцина в смесях, причем для ПОЭ во всех расчетах использовалась молекулярная масса одного звена $[-CH_2-CH_2-O-]$. Каждая точка диаграммы получена двумя разными методами наблюдения. Смесь с заданной концентрацией компонентов (общий вес не менее 4–6 г) насыпали в пробирку и расплавляли в термостате с прозрачными стенками. После тщательного перемешивания расплава каплю его помещали на горячее предметное стекло, накрывали горячим покровным стеклом и препарат быстро охлаждали на холодильнике. Термостат выключали, и пробирка со смесью оставала в нем до комнатной температуры. Далее велось наблюдение в микроскоп за нагреванием застывшей капли расплава и визуально за всей пробиркой со сплавом при разогревании термостата. Попытки зафиксировать начало плавления (первые признаки разжижения), т. е. построить линии солидуса, оказались успешными лишь для малых концентраций резорцина, не превышающих c_{e_1} . Во всех других фазовых областях диаграммы построены лишь линии ликвидуса по температурам конца интервала плавления смесей. В области максимума, примерно от 25 до 40 % резор-

цина, интервал не превышал 4–6°, что обычно даже для чистого полимера.

Смеси, по составу близкие к первой эвтектике ($c_{E_1}=11\%$ резорцина), имеют большую склонность к переохлаждению (кристаллизуются лишь в бане с сухим льдом), но плавление их происходит в соответствии с диаграммой состояния: конец плавления смеси, содержащей 10% резорцина, 38–40° (среднее из многих измерений), а при 12,5% резорцина 49–50°. В смесях, близких по составу ко второй эвтектике ($c_{E_2}=47\%$ резорцина), при охлаждении происходит расслоение на быстро застывающую основную массу, которую окружает «жидкость», кристаллизующаяся лишь на холо-

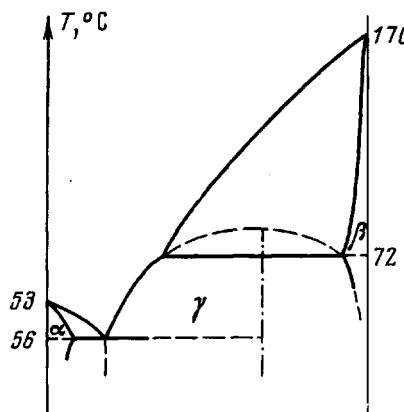


Рис. 3

Рис. 3. Тип диаграммы состояния системы ПОЭ – гидрохинон

Рис. 4. Диаграмма состояния системы ПОЭ-2000 – резорцин

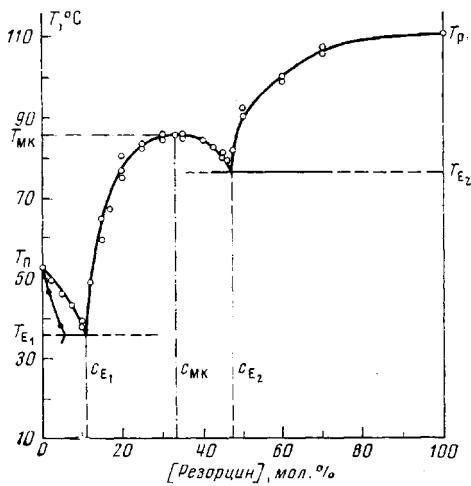


Рис. 4

дильнике; при нагревании одновременно с началом плавления происходит рекристаллизация, при которой выделяются и быстро растут внутри общей массы расплава хорошо ограниченные кристаллики резорцина, причем в эвтектических смесях (т. е. при $c > c_{E_2}$) выше T_{E_2} происходит активная вспышка резорцина из-под покровного стекла, чего в менее насыщенных резорцином смесях не наблюдается совершенно, несмотря на сильную летучесть этого вещества.

Центр области пологого максимума диаграммы состояния приходится на концентрацию 33,3% резорцина, 66,7% ПОЭ, что соответствует стехиометрическому соотношению 1 : 2, т. е. на одну молекулу резорцина приходится две единицы ПОЭ [$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$]. Поскольку вся диаграмма построена в молекулярных процентах на одну мономерную единицу ПОЭ, то центр максимума не должен зависеть от молекулярной массы ПОЭ. Действительно, приготовленные в соотношении 1 : 2 смеси резорцина с ПОЭ разных молекулярных масс имели температуры плавления, совпадающие с T_{MK} в табл. 2.

На рис. 5 приведены рентгенограммы чистого ПОЭ, молекулярного комплекса и чистого резорцина. Рентгенограммы типа *a* и *b*, полученные от образцов, различающихся по молекулярной массе ПОЭ, совершенно идентичны.

Рентгенографическим методом были изучены образцы всех сплавленных смесей, использованных для построения диаграммы состояния. Все образцы изотропны, получены втягиванием расплава в тонкостенный стеклянный капилляр диаметром 0,7 или 1,0 мм. Установлено, что на рентгенограмме образца, содержащего 10% резорцина, наблюдается слабое аморфное гало и четкие линии, характерные для чистого ПОЭ ($d=4,6; 3,8; 3,4$;

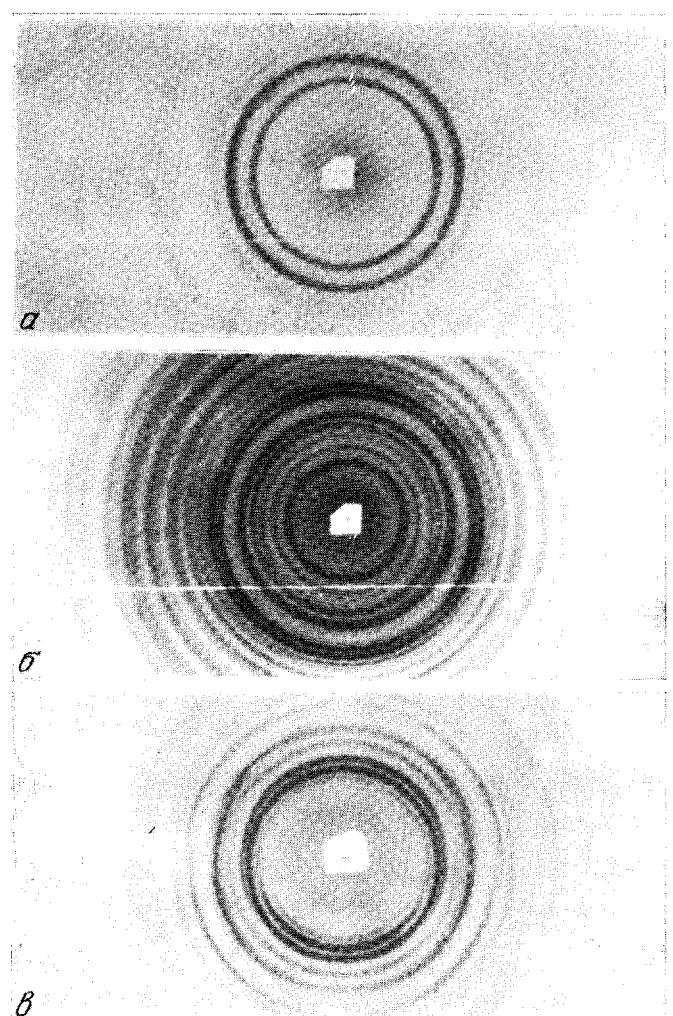


Рис. 5. Рентгенограммы чистого ПОЭ (а), молекулярного комплекса ПОЭ – резорцин 2 : 1 (б) и чистого резорцина (в)
($\text{Cu}K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, плоская кассета)

3,0 Å); образец, содержащий 12,5% резорцина, в основном аморфен, едва видна только первая линия ($d=7,34$ Å), характерная для молекулярного комплекса, на рентгенограмме, полученной с образца, содержащего 15% резорцина, кроме сильного аморфного гало, четко видны пять линий, характерных для комплекса. От всех следующих образцов (вплоть до 45% резорцина в них) рентгенограммы идентичны рис. 5, б, аморфного гало нет. В области второй эвтектики начинается наложение линий от молекуляр-

Таблица 2
Особые температурные точки (°С) в системах ПОЭ – резорцин

Мол. масса ПОЭ	$T_{\text{п}}$	T_{E_1}	T_{E_2}	$T_{\text{МК}}$	T_P
2000	52–53	36–37	76–77	86	111
6000	60–62	33–37	85	93–94	111
20 000	62–64	42–43	77	95	111
40 000	66	—	—	99	111
2 000 000–4 000 000	61–62	40–41	76	90	111

ного комплекса и резорцина, но первые линии, характерные только для комплекса, очень сильны и слабеют лишь при содержании в образце 70–80% резорцина, когда на рентгенограммах преобладают линии резорцина.

Рентгенографический анализ подтверждает существование термодинамически устойчивой трехфазной системы ПОЭ – резорцин, состояние которой описывается диаграммой рис. 4: до 5% молекул резорцина может внедриться в матрицу ПОЭ без изменения его структуры; практически нет растворимости комплекса (или ПОЭ) в твердом резорцине; в довольно большом концентрационном диапазоне образуется молекулярный комплекс, структура которого отличается от структур чистых компонентов.

Известны рентгеноструктурные исследования молекулярных комплексов, образованных ПОЭ с маленькими молекулами (мочевиной и тиомочевиной [9], HgCl_2 [10] и т. п.) и полученных путем замачивания ориентированных пленок ПОЭ в насыщенных растворах этих веществ. Для структур таких комплексов характерно независимое сосуществование молекул двух сортов.

Можно предположить, что в обнаруженному нами комплексе ПОЭ – резорцин происходит «обволакивание» каждой молекулы ПОЭ молекулами резорцина. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие факты: геометрический анализ на бумаге и на моделях показывает, что две ОН-группы каждой молекулы резорцина могут приблизиться на нужное для образования водородных связей расстояние к двум соседним атомам О молекулы ПОЭ вне зависимости от ее конформации (спираль $7/2$ или плоский зигзаг [11]); это не мешает еще одной молекуле резорцина образовать водородные связи со следующими двумя атомами О молекулы ПОЭ и таким образом выполняется стехиометрическое соотношение 1 : 2, характерное для середины куполообразной области существования молекулярного комплекса на диаграмме состояния. За пределами этой области «лишний» резорцин начинает возгоняться.

Мы предполагаем проделать рентгеноструктурный анализ этого комплекса.

Выражаю глубокую благодарность А. И. Китайгородскому и Д. Я. Цванкину за постоянные ценные консультации при работе с новыми для меня объектами.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971.
 2. А. И. Китайгородский, Р. М. Мясникова, И. Е. Козлова, А. И. Перчин, Кристаллография, 21, 511, 1976.
 3. Р. М. Мясникова, И. Е. Козлова, А. И. Перчин, Л. Г. Радченко, Кристаллография, 21, 894, 1976.
 4. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, 1947.
 5. L. Kofler, A. Kofler, Thermo-mikro-methoden, Innsbruck, 1954.
 6. Ю. Ф. Ключко-Жованир, Ж. прикл. химии, 21, 309, 1948.
 7. А. И. Китайгородский, Р. М. Мясникова, Докл. АН СССР, 129, 380, 1959.
 8. A. I. Kitaigorodskii, Organic Chemical Crystallography, N. Y., 1961.
 9. H. Tadokoro, T. Yoshihara, Y. Chatani, Sh. Murahashi, J. Polymer Sci., B2, 363, 1964.
 10. R. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihara, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1509, 1968.
 11. Y. Takahashi, J. Sumita, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., 11, A-2, 2113, 1973.
-