

**ДИАГРАММА ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ  
ДЕКСТРАН — ВОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 273° К**

**Зарудаева С. С., Рабинович И. Б., Каймин И. Ф.**

Физико-химический анализ смесей декстрана с водой важен ввиду применения их в медицине и в пищевой промышленности. Физические переходы в указанных смесях ранее [1] были изучены методами ДТА, термомеханических кривых и дилатометрии. Была выявлена существенная зависимость температуры стеклования указанной системы от концентрации воды до ~25 вес. %. Наряду с этим анализ экспериментальных результатов привел к заключению, что с уменьшением содержания воды температура плавления ее в системе понижалась на несколько десятков градусов, что для растворов полимеров не характерно.

В связи с этим в данной работе было более подробно изучено стеклование растворов и плавление воды в смесях декстран — вода, причем применен метод измерения температурной зависимости теплоемкости.

Использованный декстран, как и в работе [1], был квалификации х.ч. с  $M=30\,000$ .

Для приготовления смесей с содержанием воды 50 вес. % и более соответствующие навески компонентов тщательно перемешивали, смесь нагревали в атмосфере аргона до 345° К при давлении 5–6 атм и выдерживали при этих условиях 3 часа. Затем медленно охлаждали до 298° К. Образцы с меньшим содержанием воды готовили из образцов с 45% воды путем откачки части воды, повторного прогрева и выдержки в указанных условиях.

Для измерения теплоемкости применяли вакуумный адабатический калориметр. Погрешность измерений была ~0,5%. В калориметре смеси быстро (5–10 град·мин<sup>-1</sup>) охлаждали до 80° К, после чего начинали измерения. Нагрев проводили со скоростью 0,3–0,4 град·мин<sup>-1</sup>. Подробности методики измерения приведены в работе [2]. Изменение теплоемкость в области 80–300° К смесей декстрана с водой, содержащих 0; 17,6; 39,4; 59,3; 67,8; 74,6 вес. % воды.

Для смеси с содержанием 17,6 вес. % воды на кривой температурной зависимости теплоемкости проявился только один физический переход — расстеклование. Для всех других смесей после расстекловования проявился слабый экзотермический эффект, который может быть обусловлен только кристаллизацией небольшого количества воды, а после него около 273° К четко наблюдалось плавление кристаллов воды.

**Исходные данные и результаты опытов по определению растворимости  
воды в декстране около 273° К**

$H_2O$ , вес. % (в образ- це)	$W \cdot 10^{-3}$ *, кг	$W_{H_2O} \cdot 10^{-3}**$ , кг	$W'_{H_2O} \cdot 10^{-3}***$ , кг	$T_c$ , °К	$T_{пл.}$ , °К	$\Delta H_{пл}$ избытка $H_2O$ , Дж	$H_2O$ , вес. % (в растворе)
0	4,1632	—	—	318	—	—	—
17,3	4,8837	0,8317	—	206	—	—	—
39,4	7,4851	2,9469	1,6693	197	269,9	133,06	21,97
59,3	7,4989	4,4431	3,7370	195	272,0	297,90	18,77
67,8	7,8550	5,3257	4,4438	194	272,6	354,22	25,90
74,6	7,7798	5,8037	5,2242	194	272,9	416,42	22,98
						Среднее значение	22,5±4,0

\*  $W$  — вес образца; \*\*  $W_{H_2O}$  — вес всей воды в образце; \*\*\*  $W'$  — вес избытка воды над ее растворимостью в образце.

Методом непрерывного ввода теплоты в калориметр, подробно описанным в работе [2], была определена теплота плавления массы закристаллизовавшейся воды в каждой из четырех указанных смесей (в образцах,

загруженных в калориметр). По разности между исходным количеством воды и закристаллизовавшимся (расплавившимся) количеством ее в каждом из этих образцов вычисляли растворимость воды в декстране около 273° К (таблица).

Этот метод основан на том, что жидкость, которая растворена в полимере (распределена молекулярно), не кристаллизуется [3–7]. Кристаллизуется или застекловывается (образует самостоятельную фазу) только избыток жидкости (распределенный в системе в виде микрокапель). В данной работе это подтверждается тем, что для четырех смесей с содержанием воды от 39,4 до 74,6 вес.% получен одинаковый результат по растворимости ее в декстране (таблица):  $22,5 \pm 4$  вес.% ( $72,0 \pm 4,5$  мол.%) при 273° К.

Так как теплота, соответствующая наблюдаемому эффекту кристаллизации воды (после расстеклования системы), гораздо меньшие теплоты

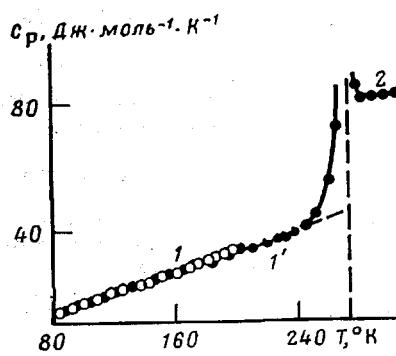


Рис. 1

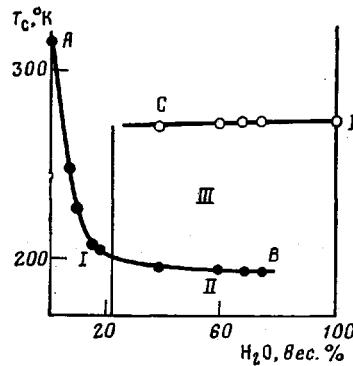


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости смеси декстран (25,4) – вода (74,6 вес. %):  
1 – до расстеклования; 1' – после расстеклования и дополнительной кристаллизации воды;  
2 – после плавления избытка воды над ее растворимостью

Рис. 2. Диаграмма физических состояний системы декстран – вода в области температур ниже  $T_{\text{пл}}$  воды (пояснения в тексте)

плавления воды в каждой из четырех смесей, следует считать, что почти весь избыток воды над ее растворимостью в декстране в каждой смеси застекловывается при первоначальном охлаждении ее в калориметре. Лишь очень небольшая часть нерастворившейся воды при этом застеклевывается, а затем после расстеклования в процессе нагревания она застеклевывается. (Растворившееся количество воды является компонентом фазы стеклообразного или высокоэластического полимерного раствора.)

На кривых температурной зависимости теплоемкости смесей, содержащих большой избыток воды над ее растворимостью, расстеклование системы было слабо выражено, причем тем слабее, чем больше содержание воды (рис. 1). Полагаем, что это, с одной стороны, было обусловлено армированием стеклообразного раствора кристаллами воды, а с другой – вызвано природой межмолекулярного взаимодействия в растворе декстран – вода.

По результатам измерений построена диаграмма физических состояний системы декстран – вода, представленная на рис. 2. На диаграмме кривая  $AB$  описывает зависимость температуры стеклования  $T_c$  системы от концентрации воды в ней. Прямая  $CD$  представляет собой зависимость температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  избытка воды над растворимостью от общего содержания ее в системе.

Область I диаграммы соответствует гомогенной системе – стеклообразному раствору воды в декстране, область II – тот же раствор и кристал-

лическая вода (с примесью стеклообразной воды), область III — высокоэластический раствор воды в декстстране и кристаллы воды.

Если сопоставить рис. 2 и таблицу данной работы с рис. 4 работы [1], то видно, что кривые концентрационной зависимости  $T_c$  системы декстрран — вода, полученные в двух работах, совпадают в пределах ошибок измерений  $\sim 5^\circ$ . Однако, по данным настоящей работы, понижение  $T_{\text{пл}}$  воды (избытка над растворимостью) в системе при уменьшении ее содержания от 100 до 22,5 вес.% составляет  $\sim 3^\circ$ , что не согласуется с результатами работы [1].

Полагаем, что данные работы [1] для  $T_{\text{пл}}$  воды в ее смесях с декстрраном неточны ввиду недостатков методики измерений этой величины в работе [1].

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Институт химии древесины АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
9 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Я. Иоелович, И. Ф. Кайминь, Ф. Ф. Ткаченко, Высокомолек. соед., B17, 249, 1975.
2. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Сб. Термодинамика органических соединений, Горький, 1976, вып. 5, стр. 89.
3. И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, М. С. Шейман, Ю. В. Овчинников, Н. В. Каракин, С. С. Зарудаева, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1972, вып. 2, стр. 98.
4. И. Б. Рабинович, С. С. Зарудаева, А. Н. Мочалов, Н. В. Лукьянова, Е. Б. Пегова, Т. Б. Хлюстова, В. Ф. Урьяш, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1974, вып. 1, стр. 118.
5. И. Б. Рабинович, М. С. Шейман, Л. Я. Цветкова, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1974, вып. 1, стр. 123.
6. С. С. Зарудаева, И. Б. Рабинович, Т. Б. Хлюстова, Т. И. Шипунова, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1975, вып. 4, стр. 65.
7. Л. А. Фаминская, В. А. Маслова, И. Б. Рабинович, В. Н. Зиборова, В. Ф. Урьяш, Б. П. Штаркман, И. Н. Разинская, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1975, вып. 4, стр. 71.

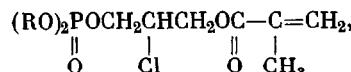
УДК 541.64:547.538.141:546.185

#### О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Ленин А. С.

Ранее сообщалось об исследовании сополимеризации  $\gamma$ -метакрилоил- $\beta$ -хлорпропиловых эфиров фосфоновых кислот [1]. Были получены сополимеры, обладающие пониженной горючностью и не уступающие по физико-механическим свойствам ПС и ПММА.

Настоящая работа посвящена сополимеризации ряда  $\gamma$ -метакрилоил- $\beta$ -хлорпропиловых эфиров фосфорных кислот общей формулы



где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{n-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , со стиролом и метилметакрилатом (ММА) в массе.

Фосфорорганические мономеры (ФОМ) получены по известному способу [2] и имели следующие характеристики:  $\gamma$ -метакрилоил- $\beta$ -хлорпропилдиэтилфосфат (ФОМ-I):  $n_D^{20}$  1,4520,  $d_4^{20}$  1,2093, ММ: найдено (эбуллиоскопия) 312,27; вычислено