

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 10

УДК 541.64 : 536.7

## ДИАГРАММЫ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА С РАСТВОРИТЕЛЯМИ И ОСАДИТЕЛЕМ

*Рабинович И. Б., Мосеева Е. М., Маслова В. А.*

По температурной зависимости теплоемкости в области 90–300К исследованы физические переходы в трехкомпонентных смесях поливинилтритиметилсилана с хлористым метиленом, хлорбензолом и изобутанолом при различных соотношениях жидкых компонентов. На основании значений температур стеклования, плавления, а также расслаивания (оценены методом Алексеева) построены диаграммы фазовых и физических состояний указанных смесей, которые позволяют определить число и физико-химическую природу существующих в системах фаз в зависимости от концентрации и температуры.

Данная работа выполнена для целей разрабатывающейся технологии производства мембран из поливинилтритиметилсилана (ПВМС), имеющих высокую избирательную газопроницаемость [1]. Так как пленки ПВМС получают из его растворов в хлористом метилене (ХМ) и хлорбензоле (ХБ), применяя в качестве осадителя изобутанол (ИБ), был необходим физико-химический анализ соответствующих двух-, трех- и четырехкомпонентных смесей.

В связи с этим ранее авторами работ [2, 3] были изучены диаграммы физических состояний бинарных смесей ПВМС – ХМ, ПВМС – ХБ и ХМ – ХБ. В данной работе калориметрическими методами (по температурной зависимости теплоемкости и по данным об энталпии плавления фаз низкомолекулярных компонентов), а также методом Алексеева (при определении взаимной растворимости компонентов в области прозрачных жидкых растворов) исследованы физические состояния ряда смесей ПВМС – ХМ – ХБ, ПВМС – ХБ – ИБ в области 90 – 300К и построены соответствующие диаграммы.

Исходные жидкые вещества марки ч. подвергали дополнительной химической очистке по методикам [4, 5] и последующей ректификации в колонне. По данным хроматографического анализа, содержание примесей в них после очистки было меньше 0,1 вес. %. ПВМС растворяли в толуоле, осаждали ацетоном и сушили при 350К в вакууме. По данным рентгеновского анализа, полимер был полностью аморфным. Средневязкостная молекулярная масса составляла  $7 \cdot 10^6$ .

Измерения теплоемкости  $C_p^\circ$  проводили на универсальной теплофизической установке конструкции Хабаровского филиала ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работе [6]. Точность измерения температуры  $0,01^\circ$ , а теплоемкости  $0,2\%$ .

Перед измерениями теплоемкости каждую смесь выдерживали несколько десятков часов при 320К для достижения равновесного распределения компонентов, после чего ее охлаждали в калориметре до 80К со скоростью  $1 \cdot 10^{-2}$  град/с. При этом раствор жидких компонентов (компонент) в полимере застекловывался, а избыток хлорбензола и хлористого метиlena над их растворимостью закристаллизовывался. При дальнейшем нагревании смеси в процессе измерения теплоемкости при соответствующих температурах происходило плавление образовавшихся кристаллов (рис. 1). При этом измеряли энталпию их плавления  $\Delta H_{пл}$ .

По величине  $\Delta H_{пл}$  и удельной энталпии плавления соответствующего чистого вещества (или эвтектики хлорбензола и хлористого метиlena) определяли массу

расплавившихся кристаллов. По массе кристаллов и суммарному содержанию каждого из компонентов в изучавшемся образце смеси вычисляли содержание хлористого метилена и хлорбензола в фазе полимерного раствора, а тем самым и растворимость жидких компонентов при их температуре плавления [7]. Кроме того, во всех соответствующих случаях определяли температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  кристаллических фаз.

Для всех образцов изученных смесей были определены температуры стеклования полимерного раствора  $T_c$  (по температурной зависимости энтропии, рассчитанной из экспериментальных данных о теплопемкости), а для смесей ПВМС — ХБ — ИБ

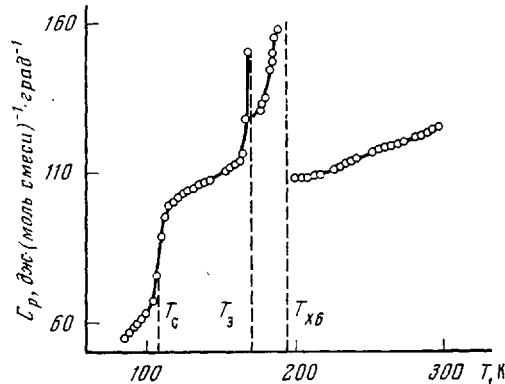


Рис. 1. Темпелоемкость образца смеси ПВМС — ХМ — ХБ, содержащей ПВМС 29,9; ХМ 38,5 и ХБ 31,6 вес. %

$T_c$  — температура стеклования раствора ХМ и ХБ в ПВМС,  $T_3$  и  $T_{XБ}$  — температуры плавления эвтектики и ХБ соответственно

также  $T_c$  изобутанола, который в полимерной системе не кристаллизовался, а застекловывался.

Расслаивание смесей с содержанием ПВМС меньше 50 вес. % изучали методом Алексеева. Температуры появления и исчезновения мутности совпадали с точностью 2°.

**Смеси ПВМС — ХМ — ХБ.** Результаты расчета растворимости хлористого метилена и хлорбензола в ПВМС при соотношении ХМ : ХБ = 1 : 8 приведены в табл. 1.

Такой расчет, произведенный для трех изученных образцов указанной смеси, показал, что суммарная растворимость указанных растворителей в ПВМС ниже 220К составляет  $52,5 \pm 2,0$  мол. % ( $53,2 \pm 2$  вес. %) незави-

Таблица 1

Данные опытов по определению состава насыщенного раствора хлористого метилена и хлорбензола в ПВМС

Образец, №	[ПВМС], вес. %	Общий состав трехкомпонентной смеси, г	Содержание твердой фазы ХБ в образце при $T < 220$ К, г	Состав фазы раствора ХМ и ХБ в ПВМС около 220К			
				компонент	г	вес. %	мол. %
1	45,19	2,0176 (ПВМС) 0,2813 (ХМ) 2,1624 (ХБ)	0,11	ПВМС	2,0176	46,5	48,0
				ХМ	0,2813	6,5	8,0
				ХБ	2,0500	47,0	44,0
2	24,62	1,2374 (ПВМС) 0,4103 (ХМ) 3,3733 (ХБ)	2,39	ПВМС	1,2374	47,0	47,5
				ХМ	0,4103	15,5	18,5
				ХБ	0,9800	37,5	34,0
3	9,94	1,0358 (ПВМС) 1,0253 (ХМ) 8,3590 (ХБ)	7,67	ПВМС	1,0358	46,5	47,5
				ХМ	0,6800	30,5	31,5
				ХБ	0,5100	23,0	21,0

Примечание. Состав эвтектики ХМ + ХБ для образца 3 при  $T < 170$  К  $0,34 \pm 0,18$  (в граммах [3]).

симо от соотношения количеств этих жидкостей, смешанных с полимером. Как найдено в работе [2] с точностью суммы ошибок определения, растворимость как хлористого метиленса, так и хлорбензола в их бинарных смесях с ПВМС практически такая же ( $52 \pm 4$  и  $45 \pm 3$  мол. % соответственно). В то же время, как видно из данных табл. 1, для образца 3 при введении достаточного количества указанных растворителей в тройную смесь хлористого метиленса растворяется значительно больше, чем хлорбензола (в пределах указанной суммарной растворимости их). Следова-

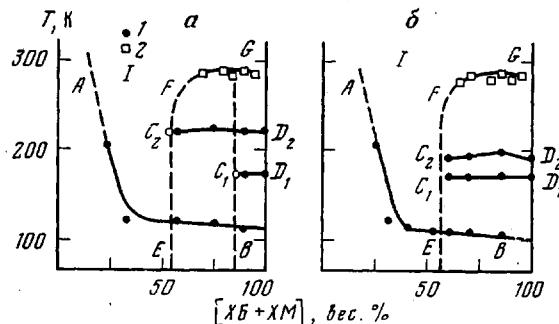


Рис. 2. Диаграммы фазовых и физических состояний смеси ПВМС с хлористым метиленом и хлорбензолом, полученные калориметрическим методом (1) и по методу Алексеева (2). Весовое соотношение  $\text{XM} : \text{XB} = 1 : 8$  (а) и  $1 : 0,8$  (б)

тельно, механизм растворения хлористого метиленса и хлорбензола в ПВМС ниже  $280\text{K}$  состоит в присоединении к каждому повторяющемуся звену полимера одной молекулы той или другой жидкости. Энергия Гиббса этих процессов  $\Delta G_{\text{сольв}}$  в указанной области температур такова, что во всей этой области равновесие их практически полностью сдвинуто в сторону ассоциации (растворимость практически не зависит от температуры). Ниже  $T_c$  полимерного раствора в области концентраций жидкого компонента (двух жидких компонентов) до его предельной растворимости в полимере обсуждаемые системы представляют собой своеобразный вид твердых растворов, а именно, твердые стеклообразные (аморфные) растворы (области I на диаграммах рис. 2 данной работы и области 2 рис. 2 работы [2]).

Однако в случае введения в ПВМС смеси  $\text{XM} - \text{XB}$  (в температурной области их ограниченной растворимости) величина  $\Delta G_{\text{сольв}}$  для хлористого метиленса более отрицательна, чем для хлорбензола; поэтому при достаточно больших количествах обоих жидкостей мольная доля хлористого метиленса в их суммарной растворимости больше доли хлорбензола. В связи с этим, как ясно из табл. 1, добавление хлористого метиленса к насыщенному раствору хлорбензола в ПВМС вызовет «вытеснение» определенного количества хлорбензола и растворение эквимольного количества хлористого метиленса и наоборот. Следует отметить, что подобное явление ранее наблюдалось в работе [8].

Для смесей ПВМС –  $\text{XM} - \text{XB}$  с весовым соотношением  $\text{XM} : \text{XB} = 1 : 8$  ввиду близости температур плавления фазы хлорбензола в данной смеси к температуре плавления его эвтектики с хлористым метиленом расчет растворимости жидких компонентов по энталпии плавления указанных кристаллических фаз провести не удалось. Состав насыщенного полимерного раствора ниже  $190\text{K}$  определяли по содержанию смеси растворителей в образце, выше которого кроме фазы раствора появляется фаза чистого хлорбензола и его эвтектика с хлористым метиленом (рис. 2, б). Оказалось, что в ПВМС растворяется  $56 \pm 3$  мол. % ( $57 \pm 3$  вес. %) смеси  $\text{XM} - \text{XB}$ , т. е. (с точностью суммарной ошибки определения) столько же, сколько при соотношении  $\text{XM} : \text{XB}$ , введенных в смесь с ПВМС, равном  $1 : 8$ .

По полученным данным о температурах стеклования полимерного раствора, плавления твердых фаз каждого растворителя и их эвтектики и о температурах расслаивания построены диаграммы смесей ПВМС — ХМ — ХБ (рис. 2).

В работе [3] установлено, что указанные растворители в жидким состоянии взаимно растворимы неограниченно, а в твердом — образуют эвтектику. По соответствующей фазовой диаграмме [3] определены значе-

Таблица 2

**Результаты расчета растворимости ХБ в ПВМС в присутствии ИБ ниже 227К\***

[ПВМС], вес. %	Общий состав трехкомпонентной смеси, г	Энтал- пия плавле- ния фазы ХБ в образце, дж	Масса кристал- лической фазы ХБ, г	Содер- жание ИБ в жид- кой фазе ХБ, г	Масса ХБ в жидкой фазе ИБ, г	Содержание ХБ в полимерном растворе		
						г	вес. %	мол. %
10,0	0,9103 (ПВМС) 4,9423 (ХБ) 3,2585 (ИБ)	372	4,382	0,301	0,228	0,633	41,0	38,2
19,5	1,1148 (ПВМС) 2,8024 (ХБ) 1,8036 (ИБ)	183	2,155	0,151	0,126	0,672	37,6  $39 \pm 2$	34,9  $36,5 \pm 2$

\*  $T_{\text{пл}}$  хлорбензола.

ния  $T_{\text{пл}}$  смесей ХМ — ХБ при весовом соотношении 1 : 8 и 1 : 0,8 (ординаты точек  $D_1$  и  $D_2$  на диаграммах 2, а и 2, б). На этих диаграммах:  $AB$  — кривая стеклования растворов смеси ХМ — ХБ в ПВМС;  $C_1D_1$  и  $C_2D_2$  — кривые плавления эвтектики ХМ — ХБ и чистого хлорбензола;  $EFG$  — кривые расслаивания раствора ХМ — ХБ в полимере с твердыми и жидкими хлористым метиленом и хлорбензолом.

**Смеси ПВМС — ХБ — ИБ.** При исследовании бинарной системы ХБ — ИБ на основании данных о депрессии температуры плавления каждой из кристаллических фаз сделали оценку взаимной растворимости этих веществ в жидком состоянии около температур плавления. Можно считать, что в хлорбензоле растворяется около 7 вес. % изобутанола и примерно такова же растворимость хлорбензола в изобутаноле.

По результатам исследования трехкомпонентных смесей ПВМС — ХБ — ИБ (с учетом взаимной растворимости жидких компонентов) выполнен расчет растворимости хлорбензола в ПВМС в присутствии осадителя изобутанола. Результаты этого расчета приведены в табл. 2.

Полученные данные показали, что добавление около 50 вес. % изобутанола к смеси полимер — растворитель вызывает понижение растворимости хлорбензола в полимере с  $45 \pm 3$  [2] до  $39 \pm 2$  вес. %. Это понижение может быть объяснено растворением изобутанола в фазе растворителя и уменьшением вследствие этого химического потенциала хлорбензола.

Из сравнения максимальных температур разделения фаз  $T_{\text{р.ф}}$  по кривым  $EFG$  (рис. 3, а и 3, б) с аналогичными данными для смеси ПВМС — ХБ [2] следует, что добавление изобутанола к смеси ПВМС — ХБ на  $\sim 30^\circ$  повышает  $T_{\text{р.ф}}$ . Известно, что аналогичное влияние оказывают осадители в других системах полимер — растворитель — осадитель [9, 10].

На основании полученных данных о температурах стеклования, плавления и расслаивания построены диаграммы систем ПВМС — ХБ — ИБ (при двух соотношениях ХБ : ИБ = 1,5 : 1 и 2,1 : 1), которые приведены на рис. 3.

Избыток изобутанола относительно растворимости его в жидком хлорбензоле представляет собой самостоятельную фазу. В дополнительных

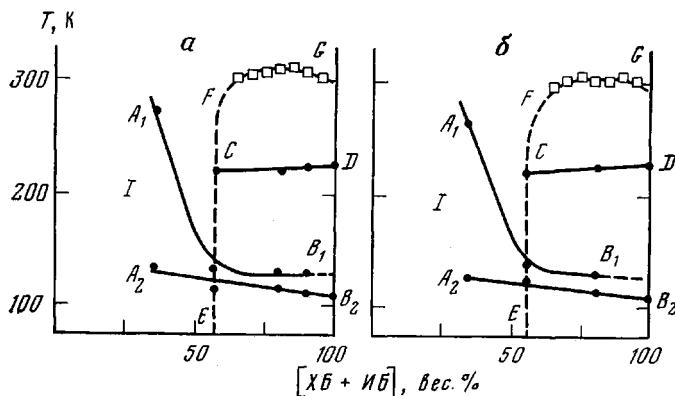


Рис. 3. Диаграммы физических состояний смесей ПВМС с хлорбензолом и изобутанолом, полученные калориметрическим методом (1) и по методу Алексеева (2). Весовое соотношение ХБ : ИБ = 1,5 : 1 (а) и 2,1 : 1 (б)

опытах было установлено, что при  $T < 350\text{K}$  изобутанол не растворяется в полимере. Ниже 125К в изученных смесях он застекловывался. Поэтому диаграммы физических и фазовых состояний смесей ПВМС – ХБ – ИБ проявляют две кривые стеклования, одна из которых относится к раствору хлорбензола в ПВМС ( $A_1B_1$ ), а другая – к изобутанолу ( $A_2B_2$ ).

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

Поступила в редакцию  
15 VI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные пленочные материалы, под ред. В. Е. Гуля. «Химия», 1976, стр. 116.
2. Е. М. Мосеева, В. А. Маслова, И. Б. Рабинович, В. М. Нестеров, Высокомол. соед., Б19, 774, 1977.
3. Е. М. Мосеева, Г. И. Бусыгина, Термодинамика органических соединений, Межвузовский сб., Горьковский гос. ун-т, 1978, вып. 7, стр. 39.
4. K. B. McAlpine, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., 3, 55, 1935.
5. A. A. Maryott, M. E. Hobbs, P. M. Gross, J. Amer. Chem. Soc., 63, 659, 1941.
6. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Межвузовский сб., Термодинамика органических соединений, Изд-во Горьковского гос. ун-та вып. 5, 1976, стр. 89.
7. И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, М. С. Шейман, Ю. В. Овчинников, Н. В. Каракин, С. С. Зарудаева, Труды по химии и химич. технология, Горьковский гос. ун-т, 1972, вып. 2, стр. 98.
8. С. С. Зарудаева, И. Б. Рабинович, Т. Б. Хлюстова, Т. И. Шипунова, Труды по химии и химич. технологии, Горьковский гос. ун-т, 1975, вып. 4, стр. 65.
9. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978, стр. 295.
10. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 121.

#### THE DIAGRAM OF PHYSICAL STATES FOR THREE-COMPONENT MIXTURES OF POLYVINYLTIMETHYLSILANE WITH SOLVENTS AND A PRECIPITATOR

*Rabinovich I. B., Moseyeva E. M., Maslova V. A.*

#### Summary

Based on the temperature dependence of heat capacity within the range 90–300° K the physical transitions in three-component mixtures of polyvinyltrimethylsilane with methylene chloride, chlorobenzene and isobutanol have been studied at various content of liquid components. By virtue of the values of glass transition temperature, melting point as well as an exfoliation temperature (which were estimated using Alekseyev's technique), the phase diagrams for the mixtures were built. These allow to determine the number and physicochemical nature (depending on the concentration and temperature) of the phases coexisting in the system.