

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 7

УДК 541.64:547 (593.12+216)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА С ЦИКЛОГЕКСАНОМ И ГЕНТАНОМ

*Мочалов А. Н., Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б.,
Солович Е. Б.*

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости ($C_p=f(T)$) бинарных смесей поливинилтрити-метилсилана с циклогексаном и гентаном в области 80–300 К. Графики $C_p=f(T)$ проявили процессы расстеклования растворов циклогексана и гентана в поливинилтрити-метилсилане, а также кристаллизации, перехода в твердом состоянии циклогексана и плавления циклогексана и гентана при содержании их в смесях с поливинилтрити-метилсиланом, превышающем растворимость. Построены диаграммы физических состояний указанных смесей, позволяющие определить число таких состояний, в частности фаз, и их физико-химическую природу в зависимости от общего состава смесей в широкой области температур.

Синтез поливинилтрити-метилсилана (ПВТМС), а также переработку его, как правило, осуществляют в ряде растворителей и их смесях, в том числе в циклогексане и гентане. Однако в литературе нет данных о равновесии фаз в этих смесях и физических переходах в них, в частности о растворимости указанных жидкостей в ПВТМС. В связи с этим в данной работе получены диаграммы физических состояний смесей ПВТМС – циклогексан и ПВТМС – гентан.

Основным методом исследования было измерение температурной и концентрационной зависимости теплоемкости C_p указанных смесей. Как показано нами ранее [1–3], в случаях кристаллизующихся жидкостей наиболее надежным методом определения растворимости их в полимерах при температуре плавления $T_{\text{пл}}$ или ниже ее является калориметрическое определение концентрации, до которой отсутствует кристаллизация жидкого компонента в полимерной системе. При больших концентрациях в системе имеется фаза жидкого компонента, находящаяся в равновесии с раствором жидкости в полимере. Этот избыток жидкого компонента над его растворимостью при $T < T_{\text{пл}}$ способен кристаллизоваться, а около $T_{\text{пл}}$ плавиться, что четко обнаруживается в процессе измерения теплоемкости. По энталпии плавления образовавшихся кристаллов вычисляется их масса, а тем самым определяется и масса жидкого компонента, растворившаяся в полимере (распределившаяся молекулярно).

Изученный образец ПВТМС, полученный методом анионной полимеризации винилтрити-метилсилана 99,98% чистоты в присутствии бутиллита [4], был полностью аморфным и имел молекулярную массу, определенную методом светорассеяния, $7,55 \cdot 10^5$. Гентан и циклогексан были хроматографически чистыми. Бинарные смеси ПВТМС с указанными веществами готовили непосредственно в калориметрической ампуле прямым смешением компонентов с последующим термостатированием их при 330 К в течение нескольких суток.

Измерение теплоемкости в области 80–300 К проводили в адиабатическом вакуумном калориметре, принципиальная конструкция которого и методика измерений описаны в работе [5]. Перед измерениями образцы в калориметре охлаждали до 80 К со скоростью $0.1 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$. Скорость нагревания образцов между двумя измерениями была $0,005 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$. Точность измерений C_p , 0,3%. Дифференциальный термический анализ в области 80–400 К проводили на установке с автоматической записью температуры и разности температур между образцом и эталоном [6]. Точность измерения температуры хромель-копелевой термопарой была $\pm 0,5\%$. Навески образца и эталона составляли 0,5 г, скорость нагревания – $0,04 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$.

Система поливинилtrimетилсилан — циклогексан. Термоемкость ПВТМС была ранее изучена в работе [7], а C_p и фазовые переходы циклогексана — в работах [8, 9].

Как известно [8, 9], для чистого циклогексана ниже 186,1К устойчива кубическая гранецентрированная кристаллическая форма (I), а выше — гексагональная (пластичные кристаллы (II)), которая при температуре 279,8К плавится. Энталпия перехода кристалл I → II составляет 6739,6 дж·моль⁻¹, а энталпия плавления равна 2676,8 дж·моль⁻¹.

Нами была измерена теплоемкость в области 80–300К образцов смесей ПВТМС — циклогексан, содержащих 45,2; 49,6; 54,3; 74,4; 86,5

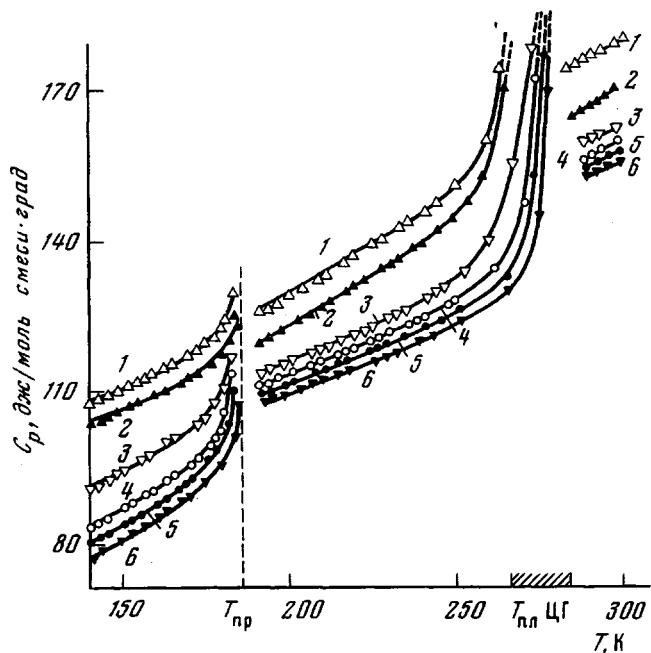


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости смесей ПВТМС с циклогексаном (ЦГ) (до $T_{\text{пп}}$ — раствор циклогексана в ПВТМС и кристаллический циклогексан; выше $T_{\text{пп}}$ — жидкий циклогексан и гомогенная смесь):
 1 — 45,2; 2 — 49,6; 3 — 74,4; 4 — 86,5; 5 — 91,6; 6 — 100 мол.% циклогексана;
 $T_{\text{пп}}$ — температура перехода кристалл I — кристалл II: 265–280 К — область плавления циклогексана в образцах I—6

и 96,1 мол.% циклогексана. Как видно из рис. 1, для каждого из изученных образцов на кривых $C_p=f(T)$ четко проявляются два физических перехода (разрывы теплоемкости), относящиеся к 186 и 280К — температурам, близким к температурам фазовых переходов в чистом циклогексане [8]. Следовательно, все изученные образцы системы ПВТМС — циклогексан содержали избыток циклогексана над его растворимостью в полимере.

На кривых $C_p=f(T)$ образцов с наибольшим содержанием циклогексана 86,5 и 96,1 мол.% нет аномалий, которые можно было бы отнести к расстеклованию растворов циклогексана в ПВТМС. Это означает, что в данных образцах, при охлаждении их ниже $T_{\text{пп}}$ циклогексана, образовалось большое количество кристаллов его, которые «армировали» полимерные цепи и мешали фазе полимерного раствора расстекловаться значительно ниже $T_{\text{пп}}$ циклогексана. Это расстеклование, по-видимому, произошло в области предплавления кристаллов. На кривых $C_p=f(T)$ образцов смеси с содержанием 45,2–74,4 мол.% циклогексана проявилось расстеклование полимерного раствора (при температурах от 110 до 140К), но изменение теплоемкости в области стеклования уменьшилось с увели-

Таблица 1

Данные опытов по определению растворимости циклогексана в поливинилтритметилсилане *

| Общее содержание циклогексана в образце, вес. % | Масса образца, 10 ⁻³ кг | ΔT _{пр.} , К | T _{пл.} , К | q _{пр.} , дж | q _{пл.} , дж | λ _{пр.} , мол. % | λ _{пл.} , мол. % | T _с , К |
|---|------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| 90,2 | 5,2738 | 186,3 | 279,3 | 351,1 | 140,5 | 46,0 | 43,6 | — |
| 84,4 | 4,3709 | 186,5 | 278,5 | 260,4 | 104,1 | 43,2 | 42,0 | — |
| 70,9 | 5,3589 | 186,8 | 276,6 | 224,2 | 88,64 | 43,3 | 43,6 | 129,0 |
| 45,2 | 4,1400 | 186,8 | 267,9 | 23,37 | 9,132 | 45,4 | 45,4 | 133,0 |
| 40,9 | 4,4102 | 187,4 | 267,6 | 2,191 | 11,65 | 44,8 | 39,6 | 137,5 |

Средний результат 44,5±1,4 43,0±2,9

* Здесь и в табл. 2: q_{пр.} — энталпия перехода циклогексана в твердом состоянии; q_{пл.} — энталпия плавления фазы циклогексана в системе; λ_{пр.} — растворимость циклогексана в ПВТМС при T_{пр.}; λ_{пл.} — растворимость циклогексана в ПВТМС при T_{пл.}; T_с — температура стеклования раствора циклогексана в ПВТМС.

чением содержания циклогексана. Это означает, что количество кристаллов циклогексана, образовавшееся в указанных образцах, было недостаточно для полного армирования полимерного раствора, но с возрастанием количества их армирование усиливалось.

Методом непрерывного ввода энергии в калориметр в адиабатических условиях определили количество ее, потребовавшееся для осуществления перехода кристалл I → кристалл II в циклогексане и плавления пластических кристаллов (табл. 1). По этим величинам и известным энталпиям перехода в твердом состоянии и плавления циклогексана [8] рассчитали количество его, которое закристаллизовалось в каждом образце, содержащем избыток жидкого компонента над растворимостью в ПВТМС. Так как было известно общее количество циклогексана в каждом образце и количество полимера в нем, можно было рассчитать состав раствора циклогексана в ПВТМС. Это выполнено по формулам

$$\lambda_{\text{вес. \%}} = \frac{mc - 100 \cdot q / \Delta h}{m - q / \Delta h} \quad (1)$$

$$\lambda_{\text{мол. \%}} = 100 \frac{\lambda_{\text{вес. \%}} \cdot M_1}{\lambda_{\text{вес. \%}} M_1 + M_2 (100 - \lambda_{\text{вес. \%}})}, \quad (2)$$

где m — масса образца (г); c — вес. % жидкого компонента в образце; q — энталпия плавления (перехода) закристаллизовавшейся массы растворителя в образце (дж); Δh — удельная энталпия плавления (перехода) жидкого компонента (дж·г⁻¹); M₁ и M₂ — мольные массы повторяющегося звена полимера и жидкого компонента; λ — растворимость жидкого компонента в полимере. Исходные данные и результаты расчета растворимости приведены в табл. 1.

Таким образом, было найдено, что около температуры перехода в твердом состоянии (186,1К) в ПВТМС растворяется 44,5±1,4 мол. % (40,6±1,4 вес. %), а около температуры плавления (279,6К) — 43,0±2,9 мол. % (39,1±2,9 вес. %) циклогексана. Из сравнения этих величин ясно, что зависимость растворимости в ПВТМС циклогексана от температуры ниже его T_{пл.} находится в пределах ошибок измерения величины λ.

Для увеличения информации о концентрационной зависимости температуры стеклования T_с данной системы методом ДТА изучили стеклование ряда образцов с содержанием циклогексана меньше его растворимости. Найденные значения T_с представлены на рис. 2.

По полученным данным о стекловании растворов циклогексана в ПВТМС, растворимости циклогексана, температурах фазовых переходов фазы циклогексана в системе построена диаграмма физических состояний системы ПВТМС – циклогексан (рис. 2). Она позволяет определить число физических состояний, в частности фаз, системы и их физико-химическую природу в зависимости от общего состава смесей в широкой области температур.

На рис. 2 область 1 однофазна (стеклообразный раствор циклогексана в ПВТМС); область 2 двухфазна (тот же раствор и кубические гранецентрированные кристаллы циклогексана); область 3 двухфазна (смесь высо-

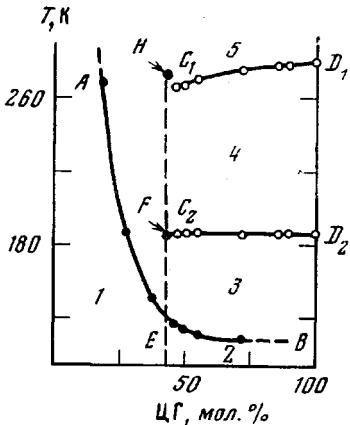


Рис. 2. Диаграмма физических состояний системы ПВТМС – циклогексан:

$AB = T_c = f(N)$; N — мол. % циклогексана; $C_1D_1 = T_{\text{пр}} = f(N)$; $T_{\text{пр}}$ — температура перехода кубических гранецентрированных кристаллов циклогексана в гексагональные (пластичные) кристаллы; $C_2D_2 = T_{\text{пл}} = f(N)$; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления пластичных кристаллов циклогексана; EFH — линия растворения растворов циклогексана в ПВТМС с кристаллическими фазами циклогексана. Области 1–5 диаграммы описаны в тексте

коэластического и «стеклообразного» (армированного кристаллами циклогексана) растворов циклогексана в ПВТМС и кубические гранецентрированные кристаллы циклогексана); область 4 двухфазна (смесь высокоеэластического и «стеклообразного» растворов циклогексана в ПВТМС и пластичные кристаллы циклогексана).

Для полноты диаграммы, приведенной на рис. 2, нужны дополнительные данные о взаимной растворимости ПВТМС в циклогексане. Соответствующая кривая может разделить область 5 на две части: двухфазную область растворов циклогексана в ПВТМС и ПВТМС в циклогексане и область неограниченной взаимной растворимости компонентов. Однако можно отметить, что, как показали результаты ДТА смесей, а также данные по изучению давления пара циклогексана над его растворами в ПВТМС [10], в интервале 300–350К смеси ПВТМС с циклогексаном во всей области концентраций гомогенны. К такому же выводу пришли авторы работы [11], в которой изучена характеристическая вязкость растворов ПВТМС в циклогексане.

Как видно из рис. 2, температура перехода кристалл I \rightarrow кристалл II в твердом состоянии (кривая C_2D_2) не зависит от количества фазы циклогексана в системе, а температура плавления ее понижается по мере увеличения содержания ПВТМС в системе (кривая C_1D_1). Можно думать, что это явление включает криоскопический эффект.

Система поливинилtrimетилсилаан — гептан. Изучена теплоемкость в области 80–300К образцов системы ПВТМС — гептан, содержащих 32,8; 38,9; 47,3; 60,2; 79,9 и 83,1 мол. % гептана. Теплоемкость и плавление чистого гептана описаны в работе [12]. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, для образцов, содержащих менее 40 мол. % гептана, на кривых $C_p = f(T)$ проявился только один физический переход — расстеклование, а кристаллизации и плавления гептана не было. Из этого следует, что в указанных образцах все количество жидкого компонента было распределено молекулярно.

Другую картину мы наблюдали при изучении температурной зависимости теплоемкости образцов, общее содержание гептана в которых больше 47 мол. %. В этих случаях, кроме расстеклования системы, на кривых $C_p=f(T)$ около 180К проявилось плавление кристаллов гептана. Как ясно из изложенного выше, масса этих кристаллов составляет количество гептана, не растворившееся в ПВТМС. Однако для образца, содержащего 47,3 мол. % гептана, кристаллизация жидкого компонента не проявилась на кривой $C_p=f(T)$. Относительно небольшое количество нерастворившегося гептана закристаллизовалось в образце при первоначальном охлаждении до 80К. Для образца, содержащего 60,2 мол. % гептана, после рас-

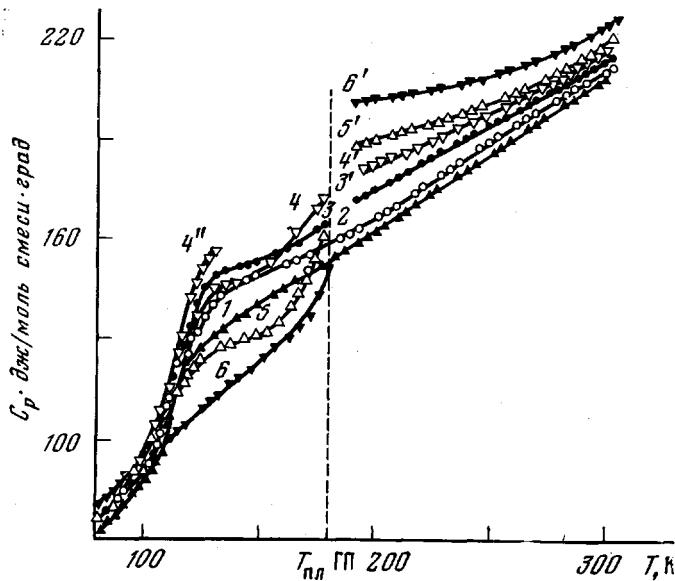


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости смесей ПВТМС с гептаном (ГП):

1 — 32,8; 2 — 38,9; 3, 3' — 47,3; 4, 4'', 4' — 60,2; 5, 5' — 79,9; 6, 6' — 100 мол. % гептана. 1 и 2 — гомогенные смеси гептана в ПВТМС; 3—5 — смеси стеклообразного или высокоэластичного раствора гептана в ПВТМС (в зависимости от температуры и суммарного содержания гептана) и кристаллического гептана; 3'—5' — гомогенные жидкие смеси ПВТМС с гептаном; 4'' — область расстекловывания смеси раствора гептана в ПВТМС и стеклообразного гептана (избытка его над растворимостью)

стеклования системы (в области 110—130К) четко проявился экзотермический эффект, который может быть обусловлен только кристаллизацией некоторого количества гептана. По-видимому, по кинетическим причинам в этом случае одна часть избытка гептана над его растворимостью при охлаждении до 80К закристаллизовалась, а другая часть его застекловалась. Затем, при расстекловании раствора гептана в ПВТМС расстекловился и стеклообразный гептан. Образовавшийся при этом переохлажденный жидкий гептан закристаллизовался несколько выше T_c насыщенного полимерного раствора.

После завершения кристаллизации в указанном образце он снова был охлажден до 80К, после чего вторично измерили его теплоемкость. В этом случае, вследствие наличия в системе значительного количества кристаллов гептана, они армируют часть раствора гептана в ПВТМС, не позволяя ей расстекловаться. Поэтому подъем теплоемкости ΔC_p в области расстекловования был меньше, чем до полной кристаллизации фазы гептана.

Из анализа кривых температурной зависимости теплоемкости образцов, содержащих 79,9 и 83,1 мол. % гептана, следует, что в них уже при первоначальном охлаждении до 80К весь избыток гептана относительно его

растворимости закристаллизовался и «армировал» значительную часть раствора, понижая ΔC_p при расстекловании в ~ 2 раза.

Методом непрерывного ввода энергии в калориметр в адиабатических условиях определили количество ее, затраченное для плавления кристаллов гептана в образцах смесей гептана — ПВТМС, содержащих больше гептана, чем могло раствориться. По полученным данным и известной мольной энталпии плавления гептана ($14\,050 \text{ дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [12]) при помощи

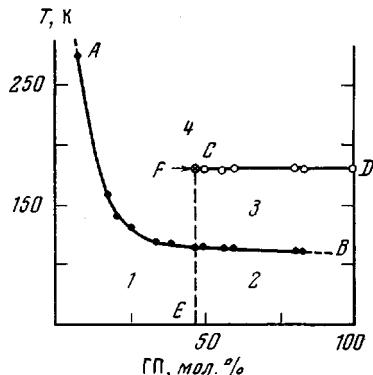


Рис. 4. Диаграмма физических состояний системы ПВТМС — гептан $AB - T_c = f(N)$; N — мол. % гептана; $CD - T_{пл} = f(N)$; EF — линия расслаивания растворов гептана в ПВТМС с кристаллическим гептаном. Области 1—4 диаграммы описаны в тексте

формул (1) и (2) рассчитали растворимость гептана в ПВТМС (табл. 2). Она оказалась равной $46,6 \pm 0,3$ мол. % и относится к температуре плавления гептана.

По полученным результатам для температур стеклования смесей ПВТМС — гептан, плавления гептана в них и растворимости его в ПВТМС построена диаграмма физических состояний указанной бинарной системы (рис. 4).

Таблица 2

Данные опытов по определению растворимости гептана в ПВТМС

| Общее содержание гептана в образце, вес. % | Масса образца, 10^{-3} кг | T_g , К | $T_{пл}$, К | $q_{пл}$, дж | λ , мол. % |
|--|-------------------------------------|-----------|--------------|------------------------|--------------------|
| 83,1 | 3,6459 | 109 | 182,4 | 351,6 | 45,7 |
| 79,9 | 4,6699 | 110 | 182,1 | 407,8 | 46,7 |
| 60,2 | 2,4186 | 115 | 182,0 | 84,31 | 47,0 |
| 47,3 | 1,6927 | 115 | 182,0 | 1,705 | 46,9 |
| 38,9 | 5,0281 | 116 | — | — | — |
| 32,8 | 0,9556 | 118 | — | — | — |

Средний результат $46,6 \pm 0,3$

Область 1 диаграммы отвечает гомогенной системе — стеклообразному раствору гептана в ПВТМС; область 2 — двухфазной смеси того же раствора и кристаллического гептана (в зависимости от предыстории смеси и суммарного содержания гептана возможна примесь его в стеклообразном состоянии); область 3 — смесь высокоэластического раствора гептана в ПВТМС с кристаллическим гептаном (при больших количествах кристаллов, из-за армирования ими полимерных цепей часть указанного раствора находится в стеклообразном состоянии).

В работе [11] на основании температурной зависимости характеристической вязкости растворов ПВТМС в гептане пришли к заключению, что эта система имеет нижнюю критическую температуру растворения. Однако, как показали наши результаты ДТА, а также данные по изучению давления пара гептана над его растворами в ПВТМС [10], в интервале 300—340К изученные растворы во всей области концентраций гомогенны.

Следовательно, область 4 до температуры кипения гептана — область неограниченной растворимости компонентов.

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

Поступила в редакцию
25 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, Ю. В. Овчинников, Высокомолек. соед., **B12**, 696, 1970.
2. 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, вып. 1, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1974, стр. 118.
3. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1976, стр. 66.
4. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР, **166**, 1118, 1966.
5. В. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Термодинамика органических соединений, вып. 5, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1976, стр. 89.
6. В. Ф. Урьяш, А. Н. Мочалов, В. А. Покровский, Термодинамика органических соединений, вып. 7, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1978, стр. 88.
7. И. Б. Рабинович, В. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Е. Г. Кипарисова, Высокомолек. соед., **A17**, 1421, 1975.
8. Сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений, под ред. Д. Фокса, М. М. Лейбса, А. Вайсбергера, «Мир», стр. 477.
9. R. A. Ruehrwein, H. M. Huijman, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1620, 1943.
10. А. Н. Мочалов, Е. Б. Солович, Т. Б. Хлюстова, О. В. Беляев, И. Б. Рабинович, Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1976, стр. 81.
11. Ф. Ф. Ходжеванов, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, О. Б. Семенов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 283.
12. T. B. Douglas, G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, A. F. Ball, J. Res. Nat. Bur. Standards, **53**, 139 1954.

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF THE BLENDS OF POLY(VINYLTRIMETHYL SILANE) WITH CYCLOHEXANE AND HEPTANE

Mochalov A. N., Rabinovich I. B., Khlyustova T. B., Solovich Ye. B.

Summary

The temperature dependence of heat capacity ($C_p=f(T)$) of binary blends of poly(vinyltrimethyl silane) (PVTMS) with cyclohexane and heptane at 80-300 K has been studied in the adiabatic vacuum calorimeter. The dependences $C_p=f(T)$ indicated the glass-rubber transition of the solutions of cyclohexane and heptane in PVTMS as well as the crystallization, phase transition in the solid state for cyclohexane and melting of cyclohexane and heptane at their content in the PVTMS blend exceeding their solubility. The diagrams of physical states for these blends were drawn permitting to determine the number of these states including the number of phases, and their physico-chemical nature depending on the total composition of blends in the wide range of temperatures.