

**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — ДИМЕТИЛФТАЛАТ**
Демченко М. Д., Федоров М. А.

Системы полимер — растворитель широко применяют в производстве пластифицированных полимерных материалов, синтетических волокон, для целого ряда других технологических и специальных целей. В связи с этим построение диаграмм состояния таких систем имеет важное значение.

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время еще недостаточно изучены свойства многих растворов полимеров в широком температурно-концентрационном диапазоне, причем часто не учитывают скорость изменения температуры при исследовании, а также равновесность состояния системы.

Поскольку бинарные растворы высокомолекулярных соединений из-за своих специфических особенностей (большая ММ, высокая вязкость) склонны к сильному переохлаждению, изучение и построение фазовых диаграмм вызывает значительные трудности. Эвтектика в большинстве случаев переохлаждается до стеклообразного состояния [1], при нагревании расстекловывается и, минуя кристаллизацию, переходит в жидкое состояние. Переохлаждение эвтектик наблюдается для растворов полимеров и для низкомолекулярных бинарных смесей [2, 3].

В связи с этим представляло интерес провести исследование системы полимер — растворитель в зависимости от степени ее приближения к равновесию. Исходными веществами для приготовления бинарных смесей были выбраны полиэтиленгликоль (ПЭГ) производства фирмы «Merck» с $M=6 \cdot 10^3$ и диметилфталат марки ч.

Изучение диаграммы плавкости системы проводили на установке для дифференциального термического анализа, имеющей 150 спаев хромель-копель и обладающей чувствительностью $5 \cdot 10^{-6}$ кал/с. Конструкция прибора подобного типа описана в работе [4]. Область жидкофазного состояния изучали методом динамической осмометрии. Конструкция нашего осмометра аналогична конструкции, разработанной Флори [5]. Объем ячейки для растворителя составлял 1,5 см³. В качестве полупроницаемой мембранны использовали ориентированную фторопластовую пленку толщиной 20 мкм. Площадь контакта раствора и растворителя составляла 15,2 см². Осмотическое давление уравновешивали давлением сжатого азота. Измерение давления проводили образцовыми манометрами типа МО.

Растворы ПЭГ и диметилфталата готовили при температурах выше температуры плавления полимера (338 К) при тщательном перемешивании. Методика приготовления стеклообразных составов заключалась в следующем: растворы ПЭГ — диметилфталат, нагретые до 340 К, каплями вносили в сосуд с жидким азотом, что соответствовало скорости охлаждения 100 град/с. Застеклованные капли раствора помещали в заранее охлажденный блок прибора, а затем осуществляли запись дифференциальных кривых нагревания со скоростью 1 град/мин.

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма системы ПЭГ — диметилфталат. Кривая *ab* получена для быстро охлажденных образцов (скорость охлаждения 100 град/мин). Зависимость температуры расстекловывания от состава практически линейна. Под кривой *ab* система находится в стеклообразном состоянии (область I). Вследствие относительно малой скорости нагревания образцов (1 град/мин) на кривых нагревания ПЭГ наблюдаются расстекловывание, кристаллизация и плавление ПЭГ, а на кривых нагревания смесей — расстекловывание, кристаллизация и плавление эвтектики и избыточного компонента.

Помещая раствор ПЭГ — диметилфталат в блок установки дифференциального термического анализа, который затем охлаждали жидким азотом, получали скорость охлаждения 10—20 град/мин. При этом происходит кристаллизация избыточного компонента, эвтектика переохлаждается до стеклообразного состояния: на кривых нагревания наблюдается рас-

стекловывание, кристаллизация и затем плавление эвтектики и ПЭГ (или диметилфталата). Таким образом, ниже кривой cd эвтектика находится в стеклообразном состоянии, а диметилфталат или ПЭГ в кристаллическом (область II).

Диаграмма плавкости системы ПЭГ — диметилфталат представляет собой диаграмму с простой эвтектикой. Температура плавления эвтектики 272 К, состав эвтектики 85 % диметилфталата и 15 % ПЭГ. Так как после расстекловывания эвтектика кристаллизуется, то область III — это область кристаллического состояния ПЭГ и эвтектики, а область IV — область

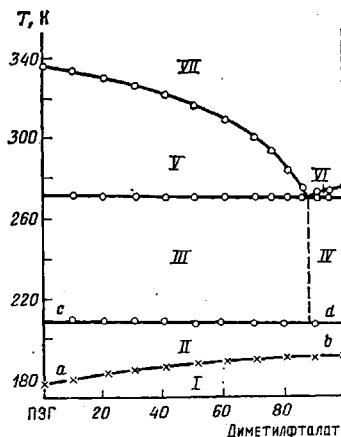


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма плавкости быстро охлажденных образцов системы ПЭГ – диметилфталат

Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний системы ПЭГ – диметилфталат

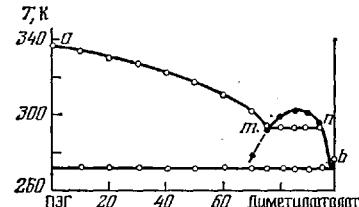


Рис. 2

кристаллического состояния диметилфталата и эвтектики. В области V существует кристаллический ПЭГ и жидкий раствор эвтектического состава, а в области VI существуют кристаллы диметилфталата и жидкий раствор эвтектического состава. Выше кривой ликвидуса лежит область существования жидких растворов (область VII).

На дифференциальных кривых нагревания составов, длительное время выдержанных при 273 К, проявляются два эндотермических эффекта, соответствующие плавлению избыточного компонента и эвтектики. На рис. 2 представлена диаграмма фазовых состояний системы ПЭГ – диметилфталат для этих составов. Кривая ликвидуса ПЭГ совпадает с кривой на рис. 1 в области концентраций 100–25 %. Дальнейшее увеличение содержания диметилфталата в системе не приводит к снижению температуры, соответствующей плавлению ПЭГ в системе до температуры плавления эвтектики. На дифференциальных кривых нагревания составов с содержанием ПЭГ менее 25 % проявляются два эндотермических эффекта. Температуры, соответствующие этим эффектам, не зависят от состава смесей. Низкотемпературный эффект отвечает плавлению эвтектики (272 К), второй — плавлению ПЭГ в расслоившемся составе (293 К).

Бинодальная кривая, построенная по данным динамической осмометрии, ограничивает сверху и с боков область гетерогенного жидкого состояния. Снизу эта область ограничена прямолинейной частью кривой ликвидуса mn , так как процесс кристаллизации компонента с одновременным образованием второй жидкости является условно-нонвариантным и поэтому протекает при постоянной температуре [6].

Кристаллизация в этой системе происходит следующим образом. Если концентрация исходного расплава такова, что его фигуративная точка находится в вертикальной полосе между точками a и m или b – n , то кристаллизация протекает так же, как и в системах с полной взаимной растворимостью в жидком состоянии. Если фигуративная точка исходного раствора попадает в вертикальную полосу, заключенную между точками m

и n , и находится выше бинодальной кривой, то при охлаждении до температуры, изображенной соответствующей точкой бинодальной кривой, жидкую фазу распадается на две жидкие фазы. При дальнейшем охлаждении состав жидких фаз изменяется в соответствии с бинодальной кривой. Когда температура опустится до значения, изображенного прямой tn , начинается монотектический процесс: кристаллизация одного из компонентов (ПЭГ), а затем кристаллизация эвтектики.

В настоящей работе процесс расслоения рассматривается как односторонний процесс перераспределения пластификатора между фазами [7]. Исходя из этих представлений, мы предлагаем метод построения кривой

Зависимость осмотического давления π в системе ПЭГ – диметилфталат от содержания Φ ПЭГ и температуры

$\Phi, \%$	π (МПа) при T, K					
	303	313	323	333	343	353
70	0,108	0,132	0,162	0,192	0,231	0,255
75	0,027	0,057	0,083	0,111	0,141	0,171
80	0,015	0,036	0,061	0,087	0,114	0,141
85	0,009	0,028	0,048	0,069	0,092	0,114
90	0,008	0,016	0,023	0,034	0,044	0,057
95	0,011	0,019	0,026	0,034	0,043	0,052

расслоения по данным динамической осмометрии: из зависимости осмотического давления от температуры можно определить точку расслоения на пограничной кривой для каждого состава. Так как при расслоении изменение химического потенциала $\Delta\mu$ равно 0, а осмотическое давление π связано с изменением химического потенциала следующим соотношением: $\Delta\mu = -\pi\bar{v}$ (\bar{v} — парциальный мольный объем растворителя), то при расслоении $\pi=0$. Экстраполируя зависимость π от температуры к $\pi=0$, находим температуру расслоения для каждого состава и строим кривую расслоения.

Экспериментальные результаты представлены в таблице. Из этих данных следует, что осмотическое давление, а следовательно, и термодинамическая устойчивость системы уменьшаются с понижением температуры. Изученная композиция представляет собой систему с верхней критической температурой расслоения 300 К. Состав, отвечающий этой точке — 85% диметилфталата и 15% ПЭГ. Существование и границы области расслоения доказаны в работе двумя независимыми методами: динамической осмометрией и дифференциальным термическим анализом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясникова Р. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 564.
2. Аносов В. Я., Озерова М. А., Фиалков Ю. А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976, с. 91.
3. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1956, с. 136.
4. Marano R. T. Thermochim. Acta, 1978, B. 26, № 1—3, S. 27.
5. Flory P. J., Doost H. J. Polymer Sci., 1957, v. 25, № 111, p. 429.
6. Аносов В. Я., Озерова М. А., Фиалков Ю. А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976, с. 142.
7. Папков С. П. Физико-химические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1971, с. 214.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР

Поступила в редакцию
16.II.1983