

**ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
В БИНАРНОЙ СМЕСИ ВОДА — ГЛИЦЕРИН  
И ВОДА — ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ**

Лопырев В. А., Шаглаева Н. С., Тагер А. А.,  
Коган Б. Р., Гельман А. С.

Несмотря на широкое применение растворов полимеров в водно-органических средах [1], их свойства изучены недостаточно. За исключением единичных работ [1, 2], данные по фазовым диаграммам таких систем отсутствуют.

В настоящей работе излагаются результаты изучения фазового равновесия трехкомпонентных систем ПЭГ — вода — глицерин и ПЭГ — вода — этиленгликоль.

Использовали образцы ПЭГ фирмы «Merk» с  $M=1,5 \cdot 10^3$ ,  $3 \cdot 10^3$  и  $1,2 \cdot 10^4$ . Перед приготовлением растворов ПЭГ сушили при 323 К над фосфорным ангидридом в вакууме до постоянного веса. Фазовые диаграммы тройной системы изучали методом точек помутнения (метод Алексеева). С этой целью в стеклянные ампулы помещали навеску полимера и предварительно приготовленную бинарную смесь жидкостей с заданным соотношением компонентов. После вакуумирования ампулы запаивали и грели в термостате при 303 К. Образовывались гомогенные прозрачные растворы, которые помещали в водяной термостат или в металлический блок с электрическим обогревом [3]. В зависимости от задачи исследования термостат охлаждали или нагревали со скоростью 5 град/ч. Температуру устойчивого помутнения (или просветления мутных растворов) принимали за температуру фазового разделения  $T_{\text{ф}}^{\text{р}}$ . Фазовые диаграммы строили по методу Розебома [4], причем для каждой системы изучено порядка 70–80 растворов с разным соотношением компонентов.

Фазовые диаграммы для систем, содержащих ПЭГ с разной ММ, приведены на рис. 1. На рис. 2 представлены полученные таким же способом фазовые диаграммы систем ПЭГ — вода — глицерин для разных температур.

Изученная тройная система относится к системам с одной парой смешивающихся жидкостей. Так, вода и глицерин в изученной области температур смешиваются неограниченно. ПЭГ не растворяется в глицерине и смешивается с водой ограниченно, причем в области температур ниже температуры кристаллизации ПЭГ фазовая диаграмма имеет вид кривых

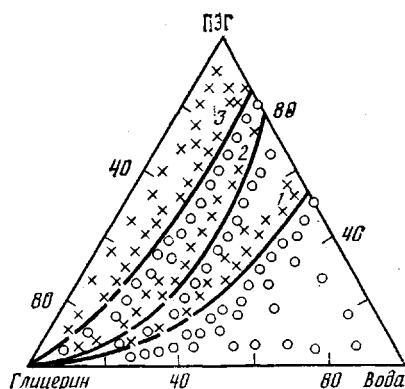


Рис. 1. Фазовые диаграммы системы ПЭГ — вода — глицерин при 298 К для образцов с  $M \cdot 10^{-3} = 12$  (1), 3 (2) и 1,5 (3)

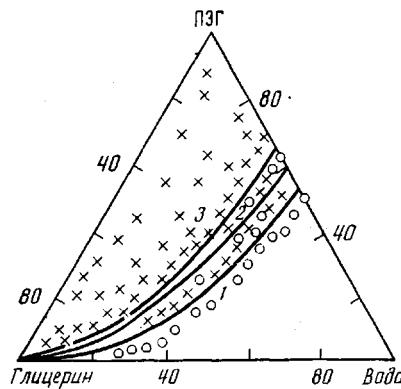


Рис. 2. Фазовые диаграммы системы ПЭГ ( $M=1,2 \cdot 10^4$ ) — вода — глицерин для температур 298 (1), 318 (2) и 323 К (3)

ликвидуса. В области высоких температур фазовое разделение происходит по механизму жидкость — жидкость, и система обладает НКТС, которая понижается с увеличением ММ ПЭГ [5–7].

Эти особенности фазового разделения проявляются и у трехкомпонентных систем. В области 296–340 К пограничные линии являются кривыми

**Значения  $T_{\text{фр}}$  для растворов с разным содержанием  
глицерина или этиленгликоля в системе  
(1%-ный водный раствор ПЭГ с  $M=1,2 \cdot 10^4$ )**

Содержание глицирина, вес. %	$T_{\text{фр}}, \text{К}$	Содержание этиленгликоля, вес. %	$T_{\text{фр}}, \text{К}$
0	391	0	391
1,0	412	1,0	418
5,0	417	3,5	420
10,0	423	9,7	430

ликвидуса. По мере повышения температуры и уменьшения молекулярной массы ПЭГ площадь гомогенной области закономерно возрастает. При одном и том же содержании ПЭГ в системе с увеличением количества добавленного глицерина  $T_{\text{фр}}$  повышается, т. е. добавление глицерина к системе ПЭГ — вода способствует кристаллизации ПЭГ, происходящей при более высокой температуре.

Иная картина наблюдается в области 390–425 К, для которой были изучены только разбавленные растворы ПЭГ (с концентрацией  $\leq 1\%$ ) в бинарных смесях глицерин — вода и этиленгликоль — вода. Полученные данные приведены в таблице. Видно, что при увеличении содержания глицерина или этиленгликоля в воде температура фазового разделения повышается.

Ранее [2] было показано, что добавление метанола и этанола к воде вызывает повышение НКТС. По всей вероятности, глицерин и этиленгликоль вызывают такие изменения в структуре воды при высоких температурах, которые приводят к улучшению растворяющей способности бинарных смесей по сравнению с водой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости: Справочное руководство// Под ред. Сухотина А. М. Л., 1979. С. 360.
- Цыпляева А. М., Кленин В. И., Усков И. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 11. С. 866.
- Тагер А. А., Анисеева А. А., Андреева В. М., Гумарова Т. Я., Черноскутова Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1661.
- Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз. М., 1964. С. 455.
- Тагер А. А., Вшивков С. А., Андреева В. М., Секачева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 9.
- Усков И. А., Цыпляева А. М., Кленин В. И., Раевский В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 4. С. 243.
- Шишов А. К., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 667.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию:  
28.VII.1986.

УДК 541.64:539.2

#### ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Зуев В. В., Скороходов С. С.

В последние годы интенсивно развиваются исследования ЖК-полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи. Нами впервые осуществлена химическая модификация подобных полимеров. В результате реакции бромирования ранее описанных полиалкиленфумароил-бис-4-оксибензоатов получен ряд сополимеров, обладающих ЖК-свойствами.

Ранее нами были описаны синтез и свойства полиалкиленфумароил-бис-4-оксибензоатов [1]. Для химической модификации были выбраны по-