

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. А. А. Тагер

О РАСТВОРИМОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРАХ

Обращено внимание на то, что растворимость кристаллизующихся пластификаторов в полимерах всегда должна изменяться с температурой, и $T_{\text{пл}}$ пластификатора зависит от состава раствора. Энталпия плавления пластификатора от состава раствора не зависит: она связана не с растворимостью пластификатора, а с температурным коэффициентом растворимости.

К полимерам часто добавляют кристаллические вещества, в том числе кристаллические пластификаторы, и исследователей интересует их растворимость в полимерах. О ней можно судить по фазовым диаграммам, в простейших случаях представляющим собой кривые ликвидуса, пересекающиеся в эвтектической точке. Такие фазовые диаграммы получены для многих систем металл – металл [1] и для полимерных систем. Типичный вид их представлен на рис. 1. Для систем ПЭО – гидрохинон, ПЭО – реозорин [2], ПП – дифенил [3] они имеют более сложный вид.

Область, лежащая над кривыми ликвидуса (рис. 1), отвечает однофазным растворам; области, находящиеся под кривой ликвидуса, отвечают двухфазным системам, представляющим собой растворы, существующие с кристаллами одного из компонентов. Эвтектическая точка – это температура, при которой однофазный раствор находится в равновесии с кристаллами обоих компонентов. Кривые ликвидуса – это геометрическое место точек, отвечающих температурам растворимости одного компонента в другом, которые совпадают с $T_{\text{пл}}$ этого компонента, находящегося в равновесии с его раствором. Поэтому такие фазовые диаграммы часто называют диаграммами плавкости. Из них отчетливо видно, что $T_{\text{пл}}$ кристаллизующегося компонента при добавлении к нему другого компонента уменьшается, т. е. $T_{\text{пл}}$ зависит от состава раствора. При этом энталпия или теплота плавления компонента от состава раствора не зависит. С увеличением ММ полимера $T_{\text{пл}}$ возрастает, и эвтектическая точка смещается в область меньших содержаний полимера.

С этой точки зрения непонятны диаграммы физического состояния систем полимер – кристаллизующийся пластификатор, приведенные в работах [8]. На этих диаграммах представлены кривые зависимости T_c полимера (большей частью это сложные эфиры целлюлозы) от количества добавленного кристаллизующегося пластификатора и область, отвечающая растворимости кристаллического пластификатора в полимере. Типичный вид такой фазовой диаграммы показан на рис. 2. Кривая 1 отделяет области, отвечающие системам, находящимся в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, а прямая DE свидетельствует о том, что растворимость пластификатора в полимере не зависит от температуры, и его $T_{\text{пл}}$ не зависит от состава раствора, что противоречит сказанному выше.

Представляется, что такое заключение авторы делают на основании расчета растворимости пластификатора по уравнению, предполагающему зависимость теплоты плавления от состава раствора, что неправильно. В действительности теплота плавления связана не с растворимостью полимера, а с температурным коэффициентом растворимости известным термодинамическим соотношением [1]

$$\frac{dx_1}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_1}{T(\partial \mu_1 / \partial x_1)_{P,T}}, \quad (1)$$

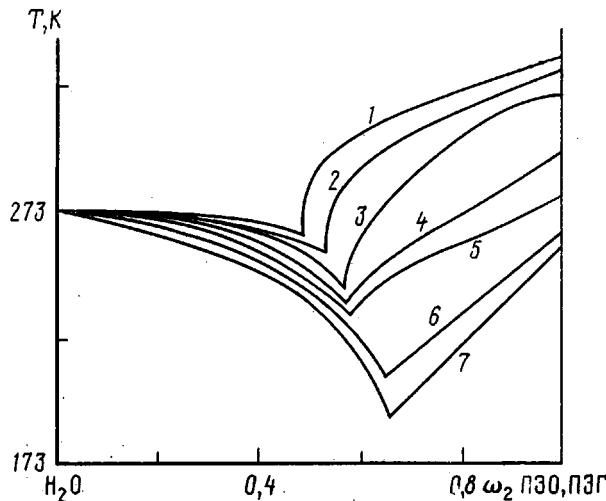


Рис. 1. Фазовая диаграмма водных растворов ПЭГ и ПЭО, расслаивающихся при охлаждении по типу жидкость – кристалл. $M=1,8 \cdot 10^6$ [4] (1); $5 \cdot 10^3$ [5] (2); $3 \cdot 10^3$ [6] (3); 600 (4); 400 (5); 6 – диэтиленгликоль; 7 – этиленгликоль.
Кривые 4–7 – по работе [7]

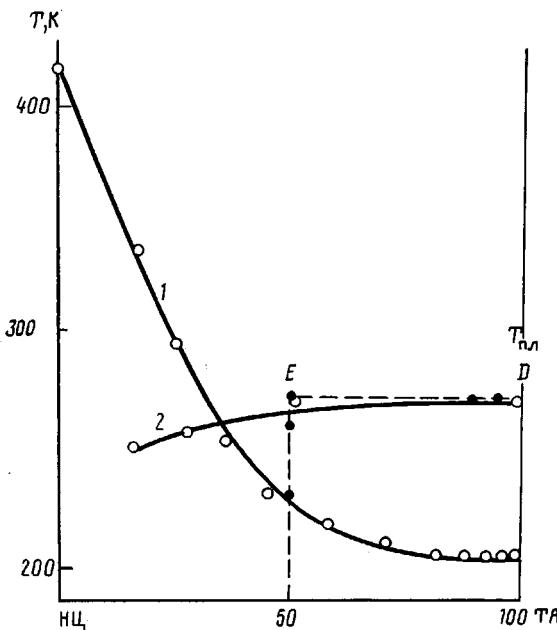


Рис. 2. Диаграмма физических состояний системы НЦ – три-ацетин (ТА). Пояснения в тексте

где x_1 – мольная доля компонента в насыщенном растворе; $\Delta\bar{H}_1$ – его парциальная теплота смешения со вторым компонентом и $(\partial\mu_i/\partial x_i)_{P,T}$ – изменение его химического потенциала с составом.

Для кристаллизующихся веществ парциальную теплоту смешения представляют в виде суммы теплоты плавления компонента $\Delta H_1^{\text{пп}}$ и теплоты смешения расплавленного компонента со вторым компонентом $\Delta H_1^{\text{см}}$. Для идеального раствора $\Delta H_1^{\text{см}}=0$, и уравнение (1) переходит в уравнение

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta H_1^{\text{пп}}}{RT^2}, \quad (2)$$

которое после интегрирования принимает вид уравнения Шредера [1]

$$-\ln x_1' = -\frac{\Delta H_1^{\text{пп}}}{2,303R} \left(\frac{1}{T_{\text{пп}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (3)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления компонента 1 и x_1' его растворимость в другом компоненте при T' .

Уравнение Шредера позволяет, зная энталпию и $T_{\text{пл}}$ компонента, рассчитать его растворимость в идеальном растворе при любой температуре. Конечно, раствор пластификатора в полимере не является идеальным, однако поскольку $\Delta H_{\text{пл}} \gg \Delta H_{\text{пл}}^{\text{ст}}$, последним членом можно пренебречь и использовать уравнение (3) для расчета растворимости кристаллического пластификатора в полимере.

Была сделана попытка рассчитать растворимость триацетина в НЦ при разных температурах, воспользовавшись данными работы [8] по $\Delta H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$ триацетина. Результаты расчета представлены кривой 2 на рис. 2. Эта кривая ликвидуса, показывающая изменение растворимости триацетина в НЦ с понижением температуры. Для реальной пластифицированной системы кривая ликвидуса может проходить немного выше или ниже кривой 2, но с уверенностью можно сказать, что растворимость триацетина и любого другого пластификатора в НЦ с понижением температуры уменьшается, а не остается постоянной, как это следует из работ [8].

Для данной системы кривая ликвидуса мало отличается от прямой DE , поскольку $T_{\text{пл}}$ пластификатора близка к $T=298$ К. Но для пластификаторов с высокой $T_{\text{пл}}$, особенно с высокой $\Delta H_{\text{пл}}$, температурный коэффициент растворимости очень высок, и кривая ликвидуса должна идти значительно круче.

К сожалению, неизвестна кривая ликвидуса НЦ, поэтому нельзя определить эвтектическую точку. Но можно продолжить кривую 2, и она пересечет кривую 1, т. е. пластификатор может кристаллизоваться и из стеклообразного раствора. Это следует из данных работы [9], в которой показано, что при $T \ll T_c$ полимера, когда подвижность звеньев не реализуется, молекулы пластификатора сохраняют подвижность, и кристаллизация пластификатора возможна. Эти процессы происходят в реальных системах НЦ — пластификаторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Древинг В. П., Калашников Я. А. // Правило фаз. М., 1964.
2. Мясникова Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 564.
3. Мясникова Р. М., Самарская В. Д., Оболонкова Е. С., Титова Е. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1937.
4. Bogdanov B., Mihalov M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1985. V. 23. № 10. P. 2149.
5. Malcolm G. N., Rowlinson J. S. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 921.
6. Wittmann J. C., Manley R. St. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. № 12. P. 2277.
7. Polyalkelen Oxides and Other Polyethers/Ed. by Gajlord N. N. Y., 1963. 491 p.
8. Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 525; № 8. С. 1724.
9. Борисова Т. И., Чирков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 1629; Борисова Т. И., Чирков В. Н., Шевелев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. № 6. С. 1240.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
05.07.89

A. A. Tager

ON SOLUBILITY OF CRYSTALLINE SUBSTANCES IN POLYMERS

Summary

Solubility of crystallizable plasticizers in polymers is always temperature-dependent. Melt temperature of a plasticizer depends on the concentration of a solution, but the enthalpy of melting does not depend on the concentration. This factor is related not to the solubility of a plasticizer but to the temperature coefficient of the solubility.