

УДК 541.64:536.7

© 1992 г. А. Е. Чалых, О. Б. Суровцова, В. Б. Бусыгин,
В. Д. Занегин, Н. К. Ронжин, В. И. Герасимов

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ-ГЕКСАФТОРИЗОПРОПАНОЛ

Методом оптической интерферометрии изучена термодинамика взаимодействия компонентов и получены данные о диаграмме фазового состояния системы высокомолекулярный ПЭТФ – гексафторизопропанол. Установлено, что указанная система относится к системам с ВКTP и в ней сочетаются два вида фазового равновесия – кристаллическое и аморфное. Область аморфного расслоения находится между температурами кристаллизации полимера и растворителя. Методом экстраполяции определены критический состав, соответствующий составу системы, находящейся в ВКTP ($\varphi_2=0,0385$), и критическая температура $T=268,4$ К.

Известно, что высокомолекулярный полиэтилентерефталат (ВМ ПЭТФ), не поддающийся формированию из расплава, перерабатывается через растворы по «мокрому» методу при высокой температуре в осадительную ванну с использованием таких растворителей, как *o*-хлорфенол, нитробензол, бензиловый спирт, *m*-крезол, дихлоруксусная кислота, смеси фенола и тетрахлорэтана (ТХЭ), фенола и ксиола [1]. В последние годы появились работы, описывающие попытки формования волокон ВМ ПЭТФ из растворов этого полимера в смеси гексафторизопропанола (ГФИП) с ТХЭ по «сухому» методу при комнатной температуре [2].

Формование по «сухому» методу возможно и из раствора ПЭТФ в ГФИП. Очевидно, выбор оптимальных условий формования волокон требует изучения термодинамики взаимодействия компонентов и получения данных о диаграмме фазового состояния системы ВМ ПЭТФ–ГФИП. Решению этой проблемы и посвящена настоящая работа. Отметим, что для большинства указанных выше систем, в том числе и для системы ПЭТФ–ГФИП–ТХЭ, такая информация практически отсутствует, а поиск оптимальных условий волокнообразования осуществляется эмпирическим путем.

В качестве объектов исследования использовали образцы ВМ ПЭТФ ($M_w=(120\pm\pm0,4)\cdot10^3$, $T_{пл}=256^\circ$, полученные методом дополиконденсации в расплаве промышленного ПЭТФ (ВНИИСВ, г. Тверь) и ГФИП ($n_D^{22}=1,275$, $T_{кип}=59^\circ$).

Взаимодействие компонентов исследовали методом оптической интерферометрии. Методика проведения исследований не отличалась от описанной в работе [3]. Исследования осуществляли на пленках ВМ ПЭТФ толщиной 120 мкм, которые приводили в оптический контакт с металлизированными стеклами диффузионной ячейки при $T>T_{пл}$. Степень кристалличности такого образца после термообработки (постепенного охлаждения от $T_{фор}$ до $T_{коми}$) составляла 40–45%. Диффузионные измерения в системе ВМ ПЭТФ – ГФИП проводили при температурах от 5 до 45°. Точность поддержания температуры составляла $\pm0,5^\circ$. Обработку интерферограмм и построение концентрационных профилей осуществляли на основании калибровочной зависимости n_D^{20} от состава раствора [4]. Коэффициенты диффузии рассчитывали методом Матано – Больцмана. Погрешность в определении коэффициентов диффузии составляла 7%.

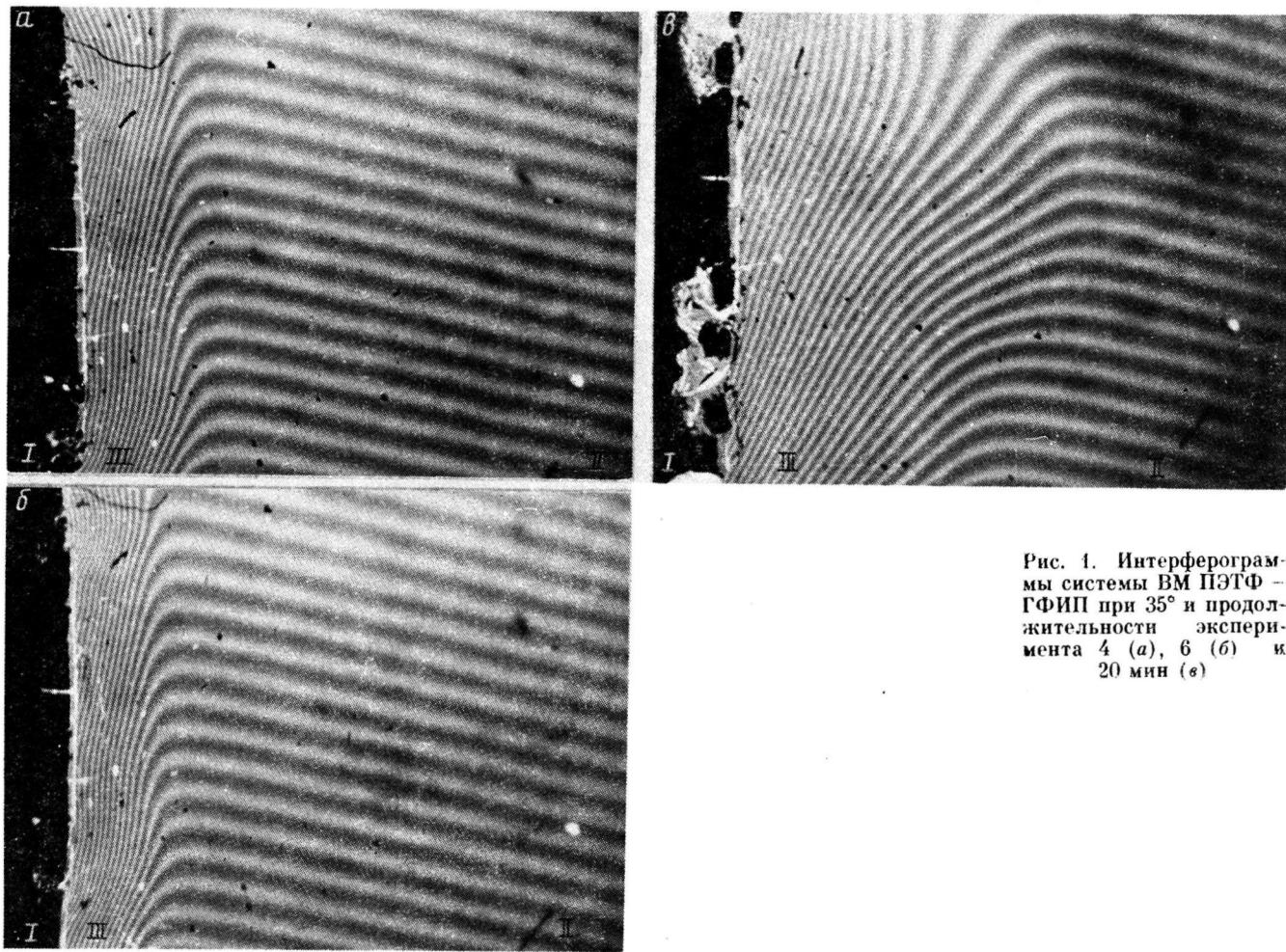


Рис. 1. Интерферограммы системы ВМ ПЭТФ – ГФИП при 35° и продолжительности эксперимента 4 (а), 6 (б) и 20 мин (с)

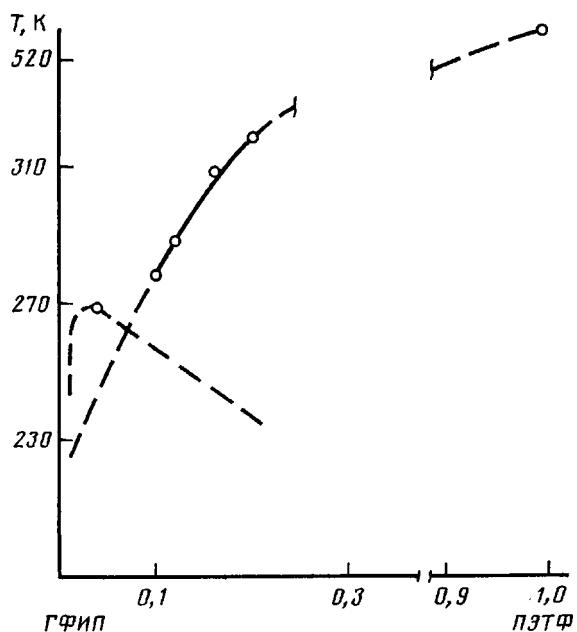


Рис. 2. Обобщенная фазовая диаграмма системы ВМ ПЭТФ – ГФИП

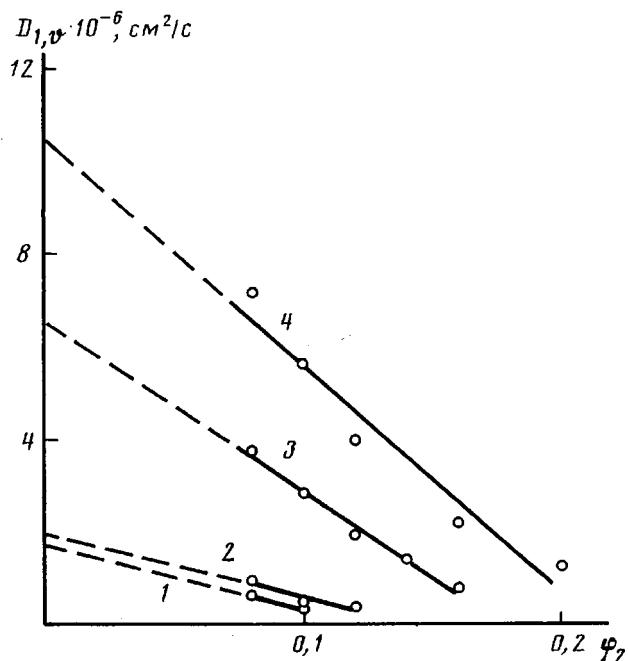


Рис. 3. Концентрационная зависимость парциальных коэффициентов диффузии ГФИП в системе ВМ ПЭТФ – ГФИП при 5 (1), 15 (2), 35 (3) и 45° (4)

На рис. 1 представлена типичная интерферограмма, иллюстрирующая диффузионную зону самопроизвольного смешения компонентов при различных температурах. На рисунке указаны области, соответствующие чистым полимеру (I), растворителю (II) и зоне смешения (III). По-

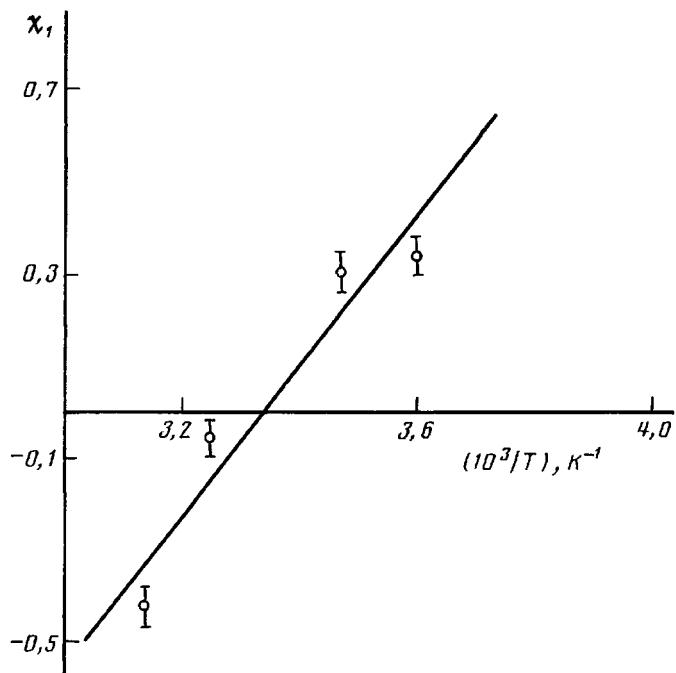


Рис. 4. Температурная зависимость параметра взаимодействия Флори – Хаггинса в системе ВМ ПЭТФ – ГФИП

скольку полимер находится в кристаллическом состоянии, оптически прозрачная зона, регистрируемая в использованной методике проведения эксперимента, возникала лишь при его растворении, т. е. при концентрациях, лежащих за пределами линии ликвидуса. По концентрациям, устанавливающимся вблизи фазовой границы кристаллический ПЭТФ – раствор, оценивали состав существующей фазы – насыщенного раствора ПЭТФ в ГФИП.

По этой информации, полученной при различных температурах, был построен фрагмент линии ликвидуса, представленный на рис. 2. Следует обратить внимание на то, что изменение температуры (охлаждение или нагревание) вызывает соответствующее изменение концентрационного профиля и состава раствора ПЭТФ в ГФИП φ_2 . При охлаждении от 45 до 5° в диффузионной зоне происходит выкристаллизование ПЭТФ и уменьшение φ_2 . Увеличение температуры приводит к растворению выделившейся фазы и приближению φ_2 к ранее измеренной величине. Эти результаты позволяют нам утверждать, что полученные в диффузионном эксперименте данные о растворимости кристаллического ВМ ПЭТФ являются равновесными.

Об аморфном равновесии и термодинамических параметрах взаимодействия компонентов судили по параметрам Флори – Хаггинса χ_1 , расчет которых был выполнен на основании сопоставления коэффициентов само- и взаимодиффузии. С этой целью по концентрационной зависимости парциальных коэффициентов диффузии ГФИП ($D_{1,4} = D_1/\varphi_2$) (рис. 3) определяли экстраполированные значения $D_{11}(\varphi_2 \rightarrow 0)$, которые сравнивали с коэффициентами самодиффузии ГФИП D_{11}^* , рассчитанными по уравнению Стокса и измеренным значениям цьютоновской вязкости [5]. Параметр $\chi_1(T)$ оценивали по уравнению $D_{11}/D_{11}^* = 1 - 2\chi_1$. Относительная погрешность определения χ_1 составляла ~15 %.

Численные значения χ_{ii} , измеренные при различных температурах, представлены на рис. 4. Можно видеть, что все они в области 5–45° имеют значения, характеризующие образование истинных однофазных растворов. Однако в системе наблюдается тенденция к линейному росту χ_{ii} по мере понижения температуры, что позволяет отнести систему ПЭТФ–ГФИП к системам с ВКТР. Для определения ВКТР мы воспользовались методикой [6]. По уравнениям, следующим из классической теории Флори–Хаггинса [6], определяли χ_{kp} , которое для данной системы оказалось равным 0,52, а затем к этой величине экстраполировали экспериментальную зависимость χ_{ii} от $1/T$ (рис. 4). Найденное таким образом значение $T=-4,6^{\circ}$, соответствующее χ_{kp} , принимали равным ВКТР. Из выражения

$$\varphi_{kp} = 1/(1+P_n^{1/2}) \quad [7]$$

был определен критический состав, соответствующий составу системы, находящейся в ВКТР: $\varphi_2=0,0385$. На рис. 2 представлена обобщенная фазовая диаграмма системы ВМ ПЭТФ–ГФИП.

Таким образом, система ВМ ПЭТФ – ГФИП относится, по классификации Папкова [8], к системам типа б, в которых сочетаются два вида фазового равновесия – кристаллическое и аморфное, при этом область аморфного расслоения находится в интервале температур между температурами кристаллизации полимера и растворителя. Очевидно, что формование волокон из концентрированных растворов по «сухому» способу при $\varphi_2>0,07$ ($\varphi_2>\varphi_{2kp}$) сопровождается выделением кристаллической фазы, тогда как в области разбавленных растворов при $\varphi_2<0,07$ этому процессу предшествует аморфное расслоение системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тэйдин К. К. Пат. 61-207616 Япония. 1986.
2. Matsuo M., Sawai C. // Polym. J. 1990. V. 22. № 6. P. 518.
3. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 304.
4. Ohoya S., Matsuo T. // Chem. Express. 1989. V. 4. № 12. P. 761.
5. Панченкова Г. М., Борисенко Н. Н., Ерченков В. В. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 11. С. 2868.
6. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 38.
7. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 173.
8. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1961. С. 219.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт физической химии
Российской академии наук,
Москва
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна,
Тверь

Поступила в редакцию
14.11.91

A. Ye. Chalykh, O. B. Surovtsova, V. B. Busygina,
V. D. Zanegin, N. K. Ronzhin, V. I. Gerasimov
PHASE EQUILIBRIUM IN THE POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE – HEXAFLUOROISOPROPANOL SYSTEM

Summary

Thermodynamics of interaction of components has been studied and data on the phase state diagram have been obtained for the high-molecular PETP – hexafluoroisopropanol system using optical interferometry method. This system has the upper consolute temperature and is characterized by the combination of two types of phase equilibrium: crystalline and amorphous ones. The region of amorphous phase separation is disposed between temperatures of crystallization of the polymer and a solvent. The critical composition of the system at the upper consolute temperature ($\varphi_2=0,0385$) and critical temperature $T=268,4$ K are determined by the extrapolation method.