

УДК 541.64:536.7

НОВЫЙ ВИД КРИВЫХ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ СИСТЕМ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ

© 1993 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова, О. С. Лемш

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 20.07.92 г.

Для растворов кристаллического полистирола обнаружили необычную форму кривых фазового равновесия: в некоторой области концентраций появляется горизонтальный участок, свидетельствующий о независимости температуры перехода от концентрации.

Изучение фазовых равновесий в растворах полимеров является актуальной задачей как с теоретической, так и с практической точки зрения. За последние годы получено много диаграмм состояния растворов различных аморфных и кристаллических полимеров. Однако очень мало работ посвящено изучению фазового равновесия систем, в которых возможно протекание как аморфного, так и кристаллического разделения фаз. Одной из таких систем является система ПС–циклогексан, фазовое равновесие которой было изучено.

Опыты проводили с двумя образцами кристаллического ПС и $\bar{M}_n = 3.0 \times 10^5$ и 1.2×10^5 . Растворы ПС в циклогексане и толуоле готовили в течение 4 сут при 423 и 433 К соответственно. Температуры фазового разделения T_f определяли методом Алексеева [1].

На рис. 1 приведены кривые точек помутнения растворов кристаллического ПС. С увеличением

скорости охлаждения растворов кривые смещаются в область более низких температур, что обусловлено релаксационным характером кристаллического разделения фаз. Кристаллическое фазовое состояние выделяющихся из растворов полимерных образований подтверждено методом поляризационной микроскопии. Экстраполяционными методами определена равновесная кривая, отвечающая бесконечно малой скорости охлаждения.

Обращает на себя внимание необычный вид кривых фазового равновесия, а именно: наличие горизонтального участка в области умеренно концентрированных растворов (2–5 г/дл), свидетельствующее о независимости T_f от концентрации.

Представляется, что такой вид кривых не случаен и обусловлен особыми свойствами растворов, в которых для того же полимера, но аморфного, реализуется жидкостное расслаивание. При этом критическая концентрация лежит в области

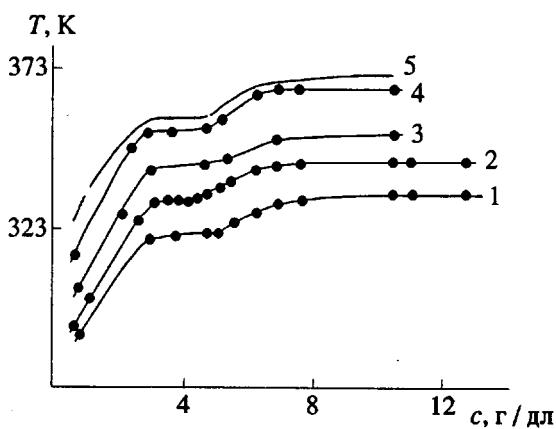


Рис. 1. Кривые фазового равновесия для системы ПС ($\bar{M}_n = 3.0 \times 10^5$)–циклогексан. Скорость охлаждения растворов 96 (1), 57 (2), 24 (3), 5 К/ч (4); кривая 5 отвечает бесконечно медленному охлаждению.

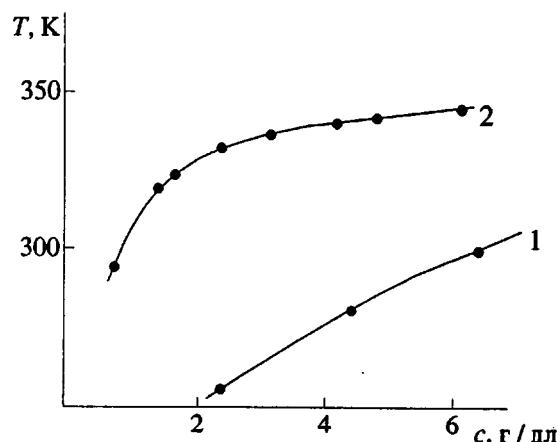


Рис. 2. Кривые фазового равновесия для системы ПС-толуол. 1 – $\bar{M}_n = 1.2 \times 10^5$, скорость охлаждения 1 К/ч; 2 – $\bar{M}_n = 3.0 \times 10^5$, скорость охлаждения 58 К/ч.

2 - 5 г/дл. Именно в данной области составов наблюдается наименьшее термодинамическое сродство полимера к растворителю.

В пользу этого предположения свидетельствует изучение фазового равновесия растворов того же образца ПС в толуоле, в котором аморфное расслаивание не реализуется (рис. 2). Определенные кривые фазового равновесия имеют вид, ти-

личный для систем с кристаллическим разделением фаз, т. е. без перегибов.

Аналогичные зависимости обнаружены для систем ПП-изоамилацетат, ПП-бутилацетат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск, 1990.

New Type of Phase Coexistence Curves for a System Crystallizable Polymer-Solvent

S. A. Vshivkov, E. V. Rusinova, and O. S. Lemsh

Gor'kii Ural State University, Pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia

Abstract – An unusual form of the curve of coexistence of phases was observed for solutions of crystalline polystyrene. A concentration range was found where the coexistence curve is horizontal, i.e., the transition temperature is independent of concentration.