

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 10, с. 1761–1764

УДК 541.64:536.7

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕН-*o*-КСИЛОЛ-ДИМЕТИЛФОРМАМИД

© 1996 г. Г. П. Андрианова, С. И. Пахомов, М. В. Пустовойт

Московская государственная академия легкой промышленности  
113806 Москва, ул. Осипенко, 33

Поступила в редакцию 20.07.95 г.

Исследованы температурно-концентрационные границы фазового состояния системы линейный полиэтилен-*o*-ксилол-диметилформамид. По характеру температурной зависимости вязкости растворов различных концентраций и данным нефелометрии определены точки фазовых переходов и построена диаграмма фазового состояния системы.

Известно [1, 2], что свойства и структура пористых систем, получаемые методом конденсационного структурообразования, определяется технологией фазовых диаграмм полимер-растворитель-осадитель, а также положением точки фазового распада в поле диаграммы по отношению к кривой фазового равновесия. Это определяет значимость исследований фазовых равновесий в системах полимер-растворитель-осадитель. Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в системе полиэтилен-*o*-ксилол-диметилформамид, возможность использования которых для получения пористых систем была показана ранее [3–5].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили образцы линейного ПЭ с  $\bar{M}_n = 1.5 \times 10^5$ . В качестве растворителя использовали *o*-ксилол (ч. д. а.), а осадитель – ДМФА (ч. д. а.). Растворы ПЭ с концентрацией 0.5, 3.5 и 7.0% готовили при 411 К в смесях *o*-ксилол-ДМФА. Содержание последнего изменяли от 5 до 30%. Критические точки фазовых переходов определяли по методике [6] с привлечением методов оптической нефелометрии и вискозиметрии. Оптическую плотность  $D$  измеряли на спектрометре "Spekol-11" с рабочей длиной волн 400 нм при охлаждении системы с постоянной скоростью 1 град/мин. Вязкость растворов  $\eta$  определяли на ротационном вискозиметре "Рео-

тест-2" с рабочим узлом цилиндр-цилиндр в сканирующем режиме при скорости деформации  $656 \text{ с}^{-1}$  в интервале 298–411 К.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования системы ПЭ-*o*-ксилол-ДМФА с привлечением метода нефелометрии показало, что характер температурной зависимости оптической плотности существенно отличается от известных в литературе зависимостей для систем аморфный полимер-растворитель [7], но идентичен данным, полученным в работе [8] для системы ПЭ-*o*-ксилол. В изучаемой системе при охлаждении растворов после некоторого увеличения оптической плотности имеется участок, на котором в довольно протяженной области температур оптическая плотность остается практически неизменной, а при дальнейшем понижении температуры наблюдается ее резкое возрастание (рис. 1). Последнее указывает на развитие кристаллизационных процессов.

На рис. 2 представлена полученная на основе данных нефелометрии обобщенная зависимость температуры кристаллизации  $T_{\text{кр}}$  растворов ПЭ от содержания в системе ДМФА. Анализ представленных кривых позволяет заключить, что увеличение содержания осадителя в смеси *o*-ксилол-ДМФА до 20% приводит лишь к незначительному повышению температуры кристаллизации, тогда как увеличение доли ДМФА до 30% обусловливает резкий рост температуры крис-

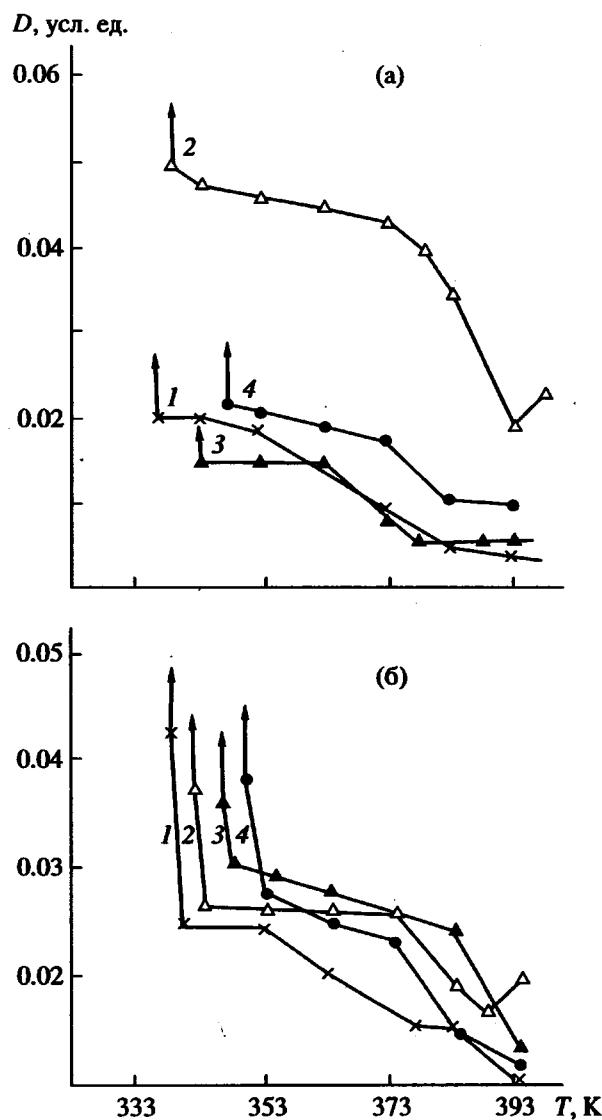


Рис. 1. Температурная зависимость оптической плотности 5% (а) и 7%-ного (б) растворов ПЭ в смеси *o*-ксилол–ДМФА, содержащей 5 (I), 10 (II), 15 (III) и 20% ДМФА (IV).

тализации ПЭ. Повышение содержания полимера в системе ПЭ–*o*-ксилол–ДМФА независимо от количества осадителя незначительно сказывается на величине  $T_{\text{кр}}$  полимера. Этот факт наряду с наличием на кривых зависимости оптической плотности от температуры участков с практической постоянной величиной  $D$  свидетельствует о возможности реализации жидкостного расслаивания [6, 9, 10].

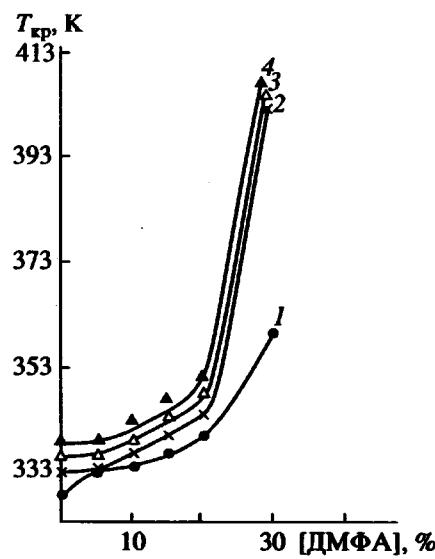


Рис. 2. Зависимость температуры кристаллизации ПЭ из растворов с концентрацией 0.5 (I), 3.0 (II), 5.0 (III) и 7.0% (IV) от содержания в смеси растворитель–осадитель ДМФА.

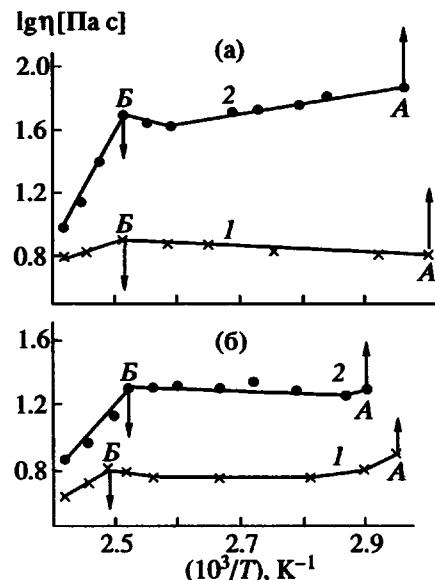


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости 5.0% (I) и 7.0%-ного (II) растворов ПЭ в смеси *o*-ксилол–ДМФА, содержащей 5.0 (а) и 15.0% ДМФА (б).

С результатами, полученными нефелометрическим методом, согласуются данные вискозиметрии. На рис. 3 изображены исходные кривые в виде зависимости  $\lg \eta$  для различных концентраций в смеси *o*-ксилол–ДМФА от обратной температуры. Представленные данные указывают на то, что изменение вязкостных свойств системы отвечает фазовому разделению по типу аморфного расслаивания с последующей кристаллиза-

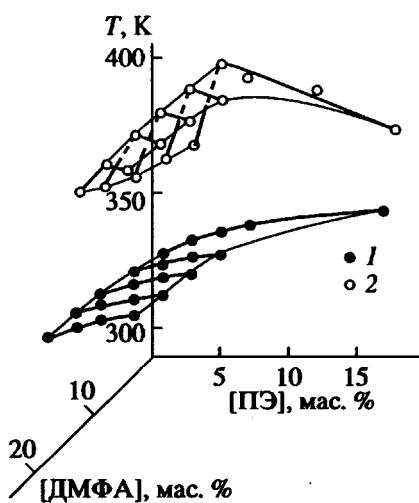


Рис. 4. Диаграммы фазового состояния системы ПЭ- $\alpha$ -ксилол-ДМФА: 1 – кривые ликвидуса, 2 – бинодали. Диаграмма фазового состояния системы ПЭ- $\alpha$ -ксилол представлена по данным работы [8].

цией [6, 9]. По результатам цитируемой работы, точка А принадлежит линии ликвидуса, на котором наблюдается резкое возрастание вязкости раствора. Точка Б отделяет гомогенную область исследуемой системы от двухфазной, расслоившейся по аморфному типу, в которой существуют одновременно высоко- и низкоконцентрированный растворы, т.е. по существу поведение раствора определяется вязкостью низкоконцентрированной по полимеру фазы. На рис. 3 это отражается в изменении тангенса угла наклона зависимости  $\lg \eta$  от  $1/T$ . При этом область аморфного расслоения, обозначенная отрезком BA, принадлежит тому же температурному интервалу, что и область, отвечающая практически постоянному значению оптической плотности. Сравнение температур кристаллизации полимера в растворе, полученных различными методами, показало, что ошибка измерений незначительна. Данный факт подтверждает предположение о реализации в исследуемой системе жидкостного расслаивания. При этом более высокая характерная температура перехода на зависимостях оптической плотности и  $\lg \eta$  исследованных растворов отвечает бинодали, а вторая характерная температурная точка перехода – линии ликвидуса, являясь температурой кристаллизации [6, 10].

На основании данных, полученных вискозиметрическим и нефелометрическим методами, определены точки фазовых переходов и построена диаграмма фазового состояния системы ПЭ- $\alpha$ -ксилол-ДМФА. Эта система характеризуется сочетанием фазовых равновесий двух типов – кристаллического и аморфного. Анализ пред-

ставленных на рис. 4 данных свидетельствует о том, что процесс аморфного расслаивания предшествует кристаллизации во всем рассмотренном концентрационно-температурном интервале. Действительно, кривые жидкостного аморфного расслаивания (бинодаль) расположены в поле диаграммы выше линий ликвидуса, отвечающих кристаллизации полимера. Результаты визуальных наблюдений позволяют предположить, что в случае аморфного расслоения не происходит разделения растворов на две жидкие фазы. В этом случае формируется система с незавершенным расслоением, характеризующаяся наличием взаимосвязанной структуры обеих фаз. Такая структура мало изменяется до начала кристаллизации, что и определяет практическое постоянство  $D$  и  $\lg \eta$  в соответствующей области температур. Полученный экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что повышение содержания осадителя в системе ПЭ- $\alpha$ -ксилол-ДМФА приводит к росту температуры кристаллизации полимера. В частности, для 3%-ных растворов ПЭ при проходе от 5 до 20% содержание ДМФА увеличивается с 333 до 343 К. При этом также возрастает величина верхней критической температуры смешения, выявленной для всех исследованных систем полимер-растворитель-осадитель при 5%ном содержании ПЭ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985. С. 216.
- Карачевцев В.Г., Бон А.И., Куц Г.И., Дубяга Е.Г., Гусев А.Ф., Дубяга В.П. // Хим. пром-сть. 1987. № 9. С. 39.
- Андранинова Г.П., Шилов В.В., Пахомов С.И., Пустовойт М.В., Гомза Ю.П., Фелин М.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 360.
- Андранинова Г.П., Привалко В.П., Пенчук В.М., Пустовойт М.В., Пахомов С.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1841.
- Пахомов С.И., Андранинова Г.П., Шилов В.В., Жиляков А.В., Гомза Ю.П. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1372.
- Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Маркович Р.З. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1958.
- Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987. С. 168.
- Андранинова Г.П., Пахомов С.И., Пустовойт М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 10. С. 91.
- Куличихин С.Г., Авдеев Н.Н., Чалых А.Е., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 11. С. 842.
- Вишков С.А., Русинова Е.В., Лемиш О.С. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 159.

**Phase Equilibria in the Polyethylene–Xylene–Dimethylformamide System****G. P. Andrianova, S. I. Pakhomov, and M. V. Pustovoit***Moscow State Academy of Light Industry, ul. Osipenko 33, Moscow, 113806 Russia*

**Abstract**—The temperature-concentration boundaries of phase equilibria in a linear polyethylene–*o*-xylene–dimethylformamide system were investigated. Using data on the temperature and concentration dependence of viscosity and the results of nephelometric measurements, the points of phase transitions are determined and the phase diagram of the system is constructed.