

УДК 541.64:547.565

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — РЕЗОРЦИН

Сказка В. С., Николаев В. Я., Бектуров Е. А.,  
Кудайбергенов С., Петренко К. Д., Привалко В. П.

Методами рентгеновской дифракции, малоуглового светорассеяния, микроскопии в скрещенных николях и ДСК изучены физические свойства системы полиэтиленгликоль — резорцин. Определены изменения в кристаллической и надмолекулярной сферолитной структурах образующегося комплекса. Определены температуры и тепловые эффекты фазовых переходов.

Система ПЭГ — резорцин является удобным модельным объектом для изучения полимер-молекулярных комплексов, стабилизируемых водородными связями, возникающими между макромолекулой и низкомолекулярным веществом. Широкое распространение полимер-молекулярных комплексов в природе и их большая практическая значимость обусловливают пристальный интерес к изучению подобных систем. Было показано [1, 2], что система ПЭГ — резорцин имеет диаграмму состояния с дистектической точкой, указывающей на образование комплекса, в котором два мономера ПЭГ связаны с одной молекулой резорцина посредством водородных связей между атомами кислорода в цепи ПЭГ и атомами водорода молекулы резорцина, не принадлежащими бензольному кольцу (комплекс 2 : 1).

С целью определения структуры комплекса ПЭГ — резорцин, динамики его образования и физических свойств предпринято исследование этой системы в широком диапазоне ММ полимера и составов компонентов, его образующих.

Измерения проводили методом рентгеновской дифракции, малоуглового светорассеяния, микроскопии в скрещенных николях и ДСК. Для получения образцов готовили смеси ПЭГ с резорцином с различным мольным содержанием компонентов. Содержание фт резорцина ( $M=110$ ) рассчитывали исходя из ММ двух мономеров ПЭГ, равной 88. Приготавливали смеси с ф от 0,1 до 0,9 мольных долей. Использовали ПЭГ с ММ от  $10^3$  до  $4 \cdot 10^4$  производства фирмы «Merck» и резорцин квалификации х.ч. Смесь расплавляли при  $120^\circ$  (для резорцина  $T_{\text{пл}}=110^\circ$ ) и при интенсивном перемешивании выдерживали при этой температуре в течение 30 мин, после чего охлаждали при комнатной температуре. Общий вес образцов составлял 0,5 г. Образцы использовали для рентгенографических измерений и ДСК. Для получения тонких пленок некоторую часть образцов в расплавленном состоянии помещали между нагретыми покровными стеклами, после чего охлаждали. Полученные таким образом пленки имели толщину  $\sim 0,1$  мм и были использованы для оптических измерений.

Рентгеновские спектры исследовали на дифрактометре ДРОН-2 при  $\lambda=0,194$  нм ( $\text{Fe } K_\alpha$ -линия). Дифрактограммы для ПЭГ содержали два главных максимума при  $2\theta=24,2$  и  $29,5^\circ$  и были аналогичны опубликованным в работе [3]. Дифрактограмма чистого резорцина содержала несколько максимумов, из которых отметим максимум при  $2\theta=37,5^\circ$ , не накладывающийся на максимум для чистого ПЭГ и при  $2\theta=24,4^\circ$ , практически совпадающий с максимумом  $2\theta=24,2^\circ$  в ПЭГ. В дифрактограммах смесей полностью исчезают налагающиеся друг на друга пики  $2\theta=24,2^\circ$  (ПЭГ) и  $24,4^\circ$  (резорцин). Отсутствует пик  $37,5^\circ$  для смесей, содержащих избыток ПЭГ, и вновь проявляющийся при избытке резорцина. Тем самым этот пик может служить критерием наличия в смеси свободного резорцина. Пик  $2\theta=29,5^\circ$ , соответствующий второму главному кристаллическому максимуму для ПЭГ, смещается в область меньших углов  $2\theta=27^\circ$ . Одновременно с этим обнаруживается новый максимум при  $2\theta=15,5^\circ$ . По полученным данным определяли межплоскостные расстояния  $d$  в решетках ПЭГ и смесей, ответственные за происхождение дифракционных пиков. При этом были получены следующие результаты. Для ПЭГ при  $2\theta=29,5^\circ$   $d=3,01$  и при  $24,2^\circ - 4,64$  Å. Для комплекса ПЭГ — резорцин (2 : 1) при  $2\theta=27^\circ$   $d=4,1$  и при  $15,5^\circ - 7,13$  Å.

Из рентгеновских дифрактограмм по стандартной методике [4] определяли степень кристалличности ПЭГ и комплекса 2 : 1. Эти данные представлены в таблице.

Для изучения малоуглового рассеяния поляризованного света использовали фотозелектрическую установку с лазером ЛГ-36 в качестве источника света. Измеряли угловую зависимость интенсивности вертикальной компоненты в рассеянном свете при освещении образца также вертикально поляризованным светом. Результаты этих экспериментов для некоторых образцов приведены на рис. 1.

На рис. 2 представлены микрофотографии сферолитной структуры некоторых образцов ПЭГ и комплекса 2 : 1 ( $\phi=0,5$ ), полученные методом микроскопии в скрещенных николях. Здесь же для сравнения приведена микрофотография надмолекулярной структуры чистого резорцина.

Теплофизические свойства образцов измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра на диатермической оболочке [5, 6] при скорости подъема температуры 2 град./мин. Кривые ДСК для ряда образцов представлены на рис. 3. По этим кривым определяли температуры и тепловые эффекты фазовых переходов. Результаты для всех образцов ПЭГ приведены в таблице. По данным ДСК определяли теплоемкости  $C_p$  свежеприготовленных и «закаленных» образцов, полученных мгновенным охлаждением в жидким азоте, нагретого на 20 К выше  $T_{\text{пл}}$ . Значения температур переходов и тепловых эффектов фазовых превращений определяли с погрешностью  $\pm 1$  К и 5 Дж/г соответственно. Некоторые результаты теплофизических экспериментов представлены на рис. 4 и 5. Величину  $\Delta S_{\text{п}}=\Delta H_{\text{п}}/T_{\text{пл}}$  ПЭГ рассчитывали исходя из ММ мономера, равной 44. В качестве ММ комплекса использовали значение 99, соответствующее полусумме ММ двух мономеров ПЭГ и молекулы резорцина.

Молекула ПЭГ представляет собой цепочку, в которой последовательность звеньев С—О—С и О—С—С находится в транс-, а С—С—О — в гош-положении, а углы между связями равны  $70^\circ$  [7]. Такая последовательность звеньев определяет то, что в кристаллическом состоянии молекулы ПЭГ свернуты в спираль 7/2 [4]. По-видимому, наиболее вероятная молекулярная структура данной спирали изображена на рис. 31 монографии [3], из которого видно, что атомы кислорода находятся внутри спирали. Длина мономерного звена ПЭГ в проекции на ось спирали близка к 2,8 Å [1], а расстояние между спиральными (межплоскостное расстояние в решетке ПЭГ) близко к 5 Å [3]. Угол  $2\theta=29,5^\circ$  ( $d=3,01$  Å) может иметь своим происхождением дифракцию от плоскостей, проходящих через концы мономерных звеньев ПЭГ перпендикулярно оси спирали, а угол  $2\theta=24,2^\circ$  ( $d=4,64$  Å), по-видимому, обусловлен дифракцией на плоскостях, проходящих параллельно осям спиралей ПЭГ на расстояниях, равных периоду кристаллической решетки. По данным работы [1], в комплексе сохраняется спиральная конформация молекул. Образование комплекса несколько увеличивает межплоскостные расстояния в проекции на ось спирали (до 4,64 Å), а расстояние между осями спиралей возрастает до 7,13 Å. Это может означать, что массивные молекулы резорцина, связанные водородными связями с мономерами ПЭГ, располагаются в основном внутри спирали, незначительно искажая первоначальную спираль 7/2 и заметно увеличивая межплоскостные расстояния кристаллической решетки при переходе от ПЭГ к комплексу.

ПЭГ принадлежит к классу кристаллизующихся полимеров, и степень его кристалличности может достигать 90% [8]. Данный полимер при кристаллизации из расплава образует разветвленную фибриллярную структуру [4], при этом размер образовавшихся кристаллитов может достигать

#### Физические характеристики ПЭГ и комплекса ПЭГ – резорцин (2 : 1)

$M \cdot 10^{-3}$	Степень кристалличности		$T_{\text{пл}}$ К		$\Delta H_{\text{п}}, \text{Дж/г}$		$\Delta S_{\text{п}}, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	
	ПЭГ	комплекс	ПЭГ	комплекс	ПЭГ	комплекс	ПЭГ	комплекс
1	0,75	0,76	308	341	166,3	93,2	23,8	26,7
2	0,83	0,85	323	347	175,5	132,6	23,8	37,6
3	0,82	0,79	329	360	193,9	132,5	26,0	36,6
4	0,80	0,81	333	362	176,9	133,0	23,3	36,6
6	0,85	0,80	333	364	184,6	122,3	24,2	33,7
15	0,83	0,81	336	365	196,1	129,2	25,5	34,7
40	0,78	0,82	336	366	179,0	124,4	23,3	33,7
	Резорцин		382		136,5		39,6	

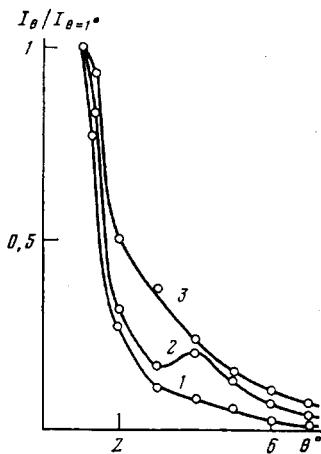


Рис. 1

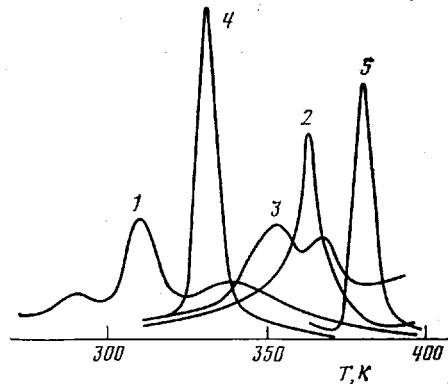


Рис. 3

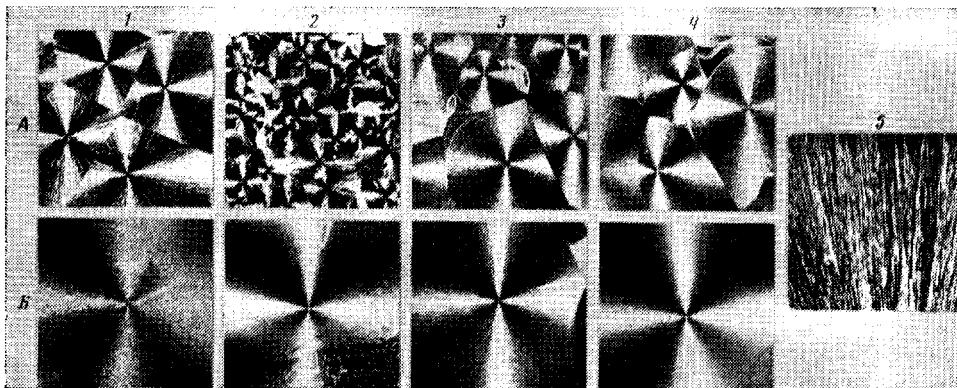


Рис. 2

Рис. 1. Индикатриса малоуглового сверсторассеяния поляризованного света для смесей ПЭГ-40 000 – резорцина при содержании резорцина 0,4 (1); 0,6 (2) и 0,7 моля (3)

Рис. 2. Микрофотографии надмолекулярной структуры ПЭГ (А) и комплекса 2:1 (Б) для  $M \cdot 10^{-3} = 2$  (1), 4 (2), 6 (3), 15 (4), 5 – для чистого резорцина.  $\times 7,6$

Рис. 3. Кривые ДСК для системы ПЭГ-6000 – резорцин при содержании резорцина 0,3 (1); 0,5 (2) и 0,8 моля (3), а также для чистых ПЭГ (4) и резорцина (5)

нескольких мм. Это хорошо видно из рассмотрения микрофотографий сферолитной структуры образцов ПЭГ различной ММ, приведенных в верхней части рис. 2. Однако степень кристалличности изученных образцов ПЭГ была несколько ниже предельной и достигала 80%, незначительно изменяясь в ММ полимера, что, очевидно, объясняется способом получения образцов охлаждением расплава ПЭГ. При этом характер надмолекулярных образований в большой мере определяется ММ. Размеры сферолитов оказываются минимальными при  $M \approx 4 \cdot 10^3$ . Ниже указанного значения ММ сферолиты образуются радиальными лучами, а выше – обнаруживается кольцевая структура. В качестве причины обнаруженной разницы можно указать следующее.

В работах [9, 10] показано, что до  $M \sim 3,5 \cdot 10^3$  в ПЭГ существуют ассоциаты, связанные между собой водородными связями. Выше этого значения ММ образуется структурная сетка зацеплений и складывание макромолекул самих на себя. Иными словами, при  $M \sim (3,5-4) \cdot 10^3$  начинает проявляться гибкость макромолекулярной цепи ПЭГ, в результате чего происходит изменение физических свойств образца. Можно полагать, что эти особенности ПЭГ отражаются на числе центров кристаллизации молекул из расплава. Следствием этого и являются отмеченные на рис. 2 закономерности изменения размеров сферолитов с изменением ММ полиме-

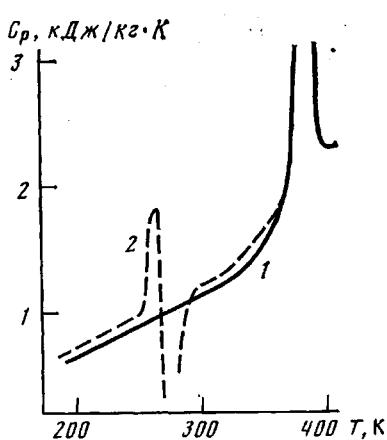


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  исходного (1) и закаленного (2) образцов резорцина

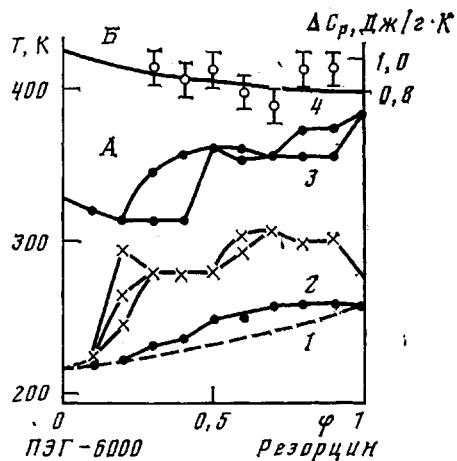


Рис. 5

Рис. 5. Система ПЭГ-6000 – резорцин. А – диаграмма состояния области стеклообразного (1), каучукообразного (2), кристаллического состояний (3) и расплава (4). Разветвление кривых свидетельствует об образовании соединений ПЭГ – резорцин переменного состава, отличного от 2 : 1 при  $\varphi=0,5$ . Б – зависимость скачков теплоемкости  $\Delta C_p$  при стекловании от состава

ра. Степень кристалличности комплекса оказывается практически такой же, как и у чистого ПЭГ. Однако размеры образующихся сферолитов в комплексе существенно возрастают. Следовательно, введение резорцина в ПЭГ и образование комплекса приводит к условиям, при которых ограничивается число центров кристаллизации в расплаве (нижняя часть рис. 2).

Влияние резорцина на кристаллическую структуру системы проявляется уже при  $\varphi \sim 0,1$  и сохраняется вплоть до  $\varphi=0,9$ . В противоположность этому влияние ПЭГ на кристаллическую решетку резорцина практически не наблюдается. Даже при небольшом его избытке в смеси (0,6 моля, избыток 0,1 моля) на дифрактограммах начинает проявляться пик при  $37,5^\circ$ , соответствующий чистому резорцину. При таком избытке резорцина в смеси он образует весьма тонко диспергированную фазу, более или менее равномерно распределенную по объему образца. Наличие такой фазы подтверждается данными малоуглового светорассеяния (рис. 1). При  $\varphi \sim 0,6$  на индикаторах рассеяния наблюдается максимум, который исчезает при увеличении содержания резорцина. Это означает, что с ростом  $\varphi$  происходит укрупнение кристаллов фазы резорцина, и малоугловое светорассеяние оказывается неспособным зафиксировать их наличие в системе. Тем не менее надмолекулярная структура смеси определяется в первую очередь молекулами ПЭГ и комплекса. Даже при  $\varphi=0,9$  микрофотографии в скрещенных николях пленок таких смесей сходны с микрофотографиями комплекса 2 : 1 ( $\varphi=0,5$ ), изображенными на рис. 2.

Из таблицы видно, что температура плавления  $T_{\text{пп}}$  ПЭГ растет с увеличением ММ и стремится к значениям, отмеченным в литературе для  $M \rightarrow \infty$  [11].  $T_{\text{пп}}$  комплекса 2 : 1 также растет с ростом ММ и всегда на  $\sim 30$  К выше  $T_{\text{пп}}$  ПЭГ, использованного для получения комплекса. Повышение  $T_{\text{пп}}$  обусловлено увеличением жесткости макромолекулярной цепи [1, 11]. Действительно, наличие водородных связей между ПЭГ и резорцином должно существенно затруднять интенсивность крутильных колебаний в последовательности атомов  $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$ , что и обуславливает увеличение жесткости цепи и повышение  $T_{\text{пп}}$ . Поскольку разность  $T_{\text{пп}}$  для ПЭГ и комплекса постоянна, очевидно, что повышение жесткости не зависит от ММ полимера.

Обратимся к рассмотрению теплофизических данных. Как видно из рис. 4, на кривой теплоемкости закаленного образца резорцина наблюда-

ется эндотермический скачок теплоемкости  $\Delta C_{p,2} = (0,80 \pm 0,01)$  кДж/кг·К при температуре стеклования  $T_{c,2} = (258 \pm 1)$  К, экзотермический процесс «холодной» кристаллизации с максимумом при  $T_{k,2} = (275 \pm 1)$  К и эндотермический тепловой эффект плавления кристаллической фазы  $\Delta H_p = (136,5 \pm 5)$  кДж/кг с максимумом при температуре плавления  $T_{pl,2} = (382 \pm 1)$  К. На кривой теплоемкости исходного кристаллического образца наблюдается лишь эндотермический эффект плавления, совпадающий по своим характеристикам с таковыми для закаленного образца.

На рис. 5 показана диаграмма состояний системы резорцин – ПЭГ с  $M=6 \cdot 10^3$ , построенная по результатам калориметрического исследования закаленных образцов. При анализе этих данных необходимо обратить внимание на следующие обстоятельства.

Экспериментальные значения температур стеклования бинарных композиций в области мольного содержания резорцина  $1,0 < \varphi \leq 0,7$  имеют приблизительно постоянное значение  $T_c = 259$  К и затем начинают монотонно понижаться до значения  $T_{c,1} = 215$  К для гипотетического аморфного образца ПЭГ-6000 ( $\varphi = 0$ ), оставаясь завышенными практически во всем диапазоне составов (за исключением области  $\varphi \leq 0,2$ ) по сравнению с теоретическими значениями (штриховая линия на рис. 5) для термодинамически совместимой бинарной смеси, рассчитанными по уравнению [12]

$$\ln T_c = [\varphi \ln T_{c,1} + (1-\varphi) \ln T_{c,2} \cdot K_c] / [\varphi + (1-\varphi) K_c],$$

где  $K_c = \Delta C_{p,2} / \Delta C_{p,1}$ ,  $\Delta C_{p,2} = 0,80$  кДж/кг·К и  $\Delta C_{p,1} = 1,05$  кДж/кг·К – скачки теплоемкости при стекловании аморфных образцов резорцина и ПЭГ-6000 соответственно [13].

Из полученных данных следует, что аморфная фаза системы ПЭГ-6000 – резорцин может считаться молекулярно-гомогенной лишь в области  $\varphi \leq 0,2$ , тогда как в остальном диапазоне составов в ней возникают области микрогетерогенности по составу. Судя по постоянству  $T_c$  и  $\Delta C_p$ , в области  $\varphi \geq 0,7$  расплав состоит из непрерывной фазы приблизительно постоянного состава с высоким содержанием резорцина и микрогетерогенностей переменного состава. Понижение  $T_c$  и некоторый рост  $\Delta C_p$  в области  $\varphi \leq 0,7$  по-видимому, отражает понижение структурной гетерогенности расплава благодаря монотонному «разбавлению» непрерывной фазы, обогащенной резорцином, сегментами ПЭГ-6000, которое приводит к полной гомогенизации при  $\varphi \leq 0,2$ .

Аморфное состояние жидкости ниже  $T_{pl}$  термодинамически невыгодно, поэтому нагревание метастабильных стеклообразных образцов выше  $T_c$  сопровождается их спонтанной кристаллизацией при  $T_k$ . Поскольку в стеклообразном состоянии трансляционная подвижность молекул заморожена, можно предположить, что структура полученных стеклообразных образцов подобна структуре равновесного расплава перед закалкой. Размораживание трансляционной подвижности при  $T_c$  создает предпосылки для образования стабильных зародышей кристаллизации путем соответствующей перестройки локальной структуры переохлажденной жидкости. Таким образом, ширина температурного интервала  $\Delta T = T_k - T_c$  может служить эмпирическим критерием скорости зародышеобразования при холодной кристаллизации. Как видно из рис. 5, добавление даже небольших количеств одного из компонентов к другому приводит к заметному увеличению  $\Delta T$ , что указывает на замедление зародышеобразования благодаря изменению локальной структуры расплава.

При анализе зависимости  $T_{pl}$  от  $\varphi$  будем исходить из представления о том, что число эндотермических максимумов на термограммах в интервале плавления совпадает с числом кристаллических фаз в системе. С этой точки зрения единственной кристаллической фазой обладают составы при  $\varphi = 0, 0,1, 0,2, 0,5, 0,7, 1,0$ . Монотонное понижение  $T_{pl}$  в области  $\varphi \leq 0,2$  типично для систем типа кристалл – разбавитель. Это означает, что в указанной области составов кристаллизуется лишь ПЭГ-6000, а роль молекул резорцина сводится к изменению химического потенциала гомогенизированной аморфной фазы (расплава). Вывод о гомогенности системы при  $\varphi \leq 0,2$

согласуется с результатами анализа концентрационной зависимости  $T_c$ . В области  $0,2 \leq \phi \leq 0,4$  наблюдаются два эндотермических пика, первый из которых (низкотемпературный) совпадает с  $T_{\text{пл}}$  образца с  $\phi=0,2$  и, таким образом, соответствует плавлению кристаллической фазы состава  $\phi=0,2$ . Высокотемпературный пик, по-видимому, связан с плавлением кристаллической фазы состава  $\phi=0,5$ , обогащенной (разбавленной) ПЭГ-6000. Два эндотермических пика плавления обнаружено также для образцов с  $\phi=0,6; 0,8; 0,9$ . Судя по полученных данным, низкотемпературный максимум отвечает плавлению кристаллической фазы состава  $\phi=0,5$ , а высокотемпературные — плавлению фазы состава  $\phi=0,5$ , обогащенной резорцином для образца с  $\phi=0,6$ , и плавлению фазы резорцина, обогащенной ПЭГ-6000 для образцов с  $\phi=0,8$  и  $0,9$ .

Следует заметить, что для большинства составов число экзотермических эффектов кристаллизации и плавления не совпадает. Причина этого несовпадения остается невыясненной, хотя можно высказать следующее предположение. Микрогетерогенность структуры расплава является предпосылкой для раздельной кристаллизации кристаллических фаз различного состава. Однако не исключено, что кристаллы ранее образовавшейся фазы могут служить центрами зародышеобразования при кристаллизации фазы иного состава. В последнем случае, очевидно, экзотермические эффекты кристаллизации различных фаз могут перекрываться, и на термограмме будет наблюдаться лишь один пик.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Myasnikova R. M., Titova E. F., Obolonkova E. S. Polymer, 1980, v. 21, № 4, p. 403.
2. Бектуров Е. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983. 208 с.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 296 с.
4. Вундерлих Б. Физика микромолекул. М.: Мир, 1976. 623 с.
5. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1977. 216 с.
6. Привалко В. П., Титов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 348.
7. Флори П. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Мир, 1971. 440 с.
8. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974, т. 2, с. 429.
9. Привалко В. П., Липатов Ю. С., Лободина А. П., Шумский В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2771.
10. Привалко В. П., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 991.
11. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984, т. 3, 484 с.
12. Cauchman P. R. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1165.
13. Privalko V. P., Lobodina A. P. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 1033.

Сыктывкарский государственный  
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию:  
22.I.1985.

Институт химических наук  
АН КазССР

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

#### PHYSICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE GLYCOL-RESORCINE SYSTEM

Slatzka V. S., Nikolaev V. Ya., Bekturov Ye. A., Kudaibergenov S.,  
Petrenko K. D., Privalko V. P.

#### Summary

The physical properties of polyethylene glycol-resorcine system have been studied by X-ray diffraction, small-angle light scattering, crossed Nicols microscopy and DSC methods. The changes in crystalline and supermolecular spherulite structures of the formed complex were determined. The temperatures and heat effects of phase transitions were found.