

УДК 541.64:536.7

## РАССЛАИВАНИЕ СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

Комаричева Л. И., Шибанов Ю. Д.

Проведено экспериментальное изучение кривых точек помутнения смесей олигомеров полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля с узким ММР и разными средними ММ. Кривые характерны для систем с верхней критической температурой растворения. При некотором соотношении ММ на кривых наблюдаются «плечи» и даже бимодальность. Определены критические точки расслаивания. Экспериментальные данные сопоставлены с теорией среднего поля Флори – Хаггинаса – Скотта.

Фазовая диаграмма является важнейшей характеристикой бинарной смеси. Составной элемент фазовой диаграммы — кривая расслаивания смеси. Несмотря на существенный прогресс, достигнутый за последнее время как в методах исследования, так и в количестве исследованных пар полимеров [1–5], расслаивание по типу жидкость — жидкость в смесях полимеров остается важной проблемой и для теории, и для эксперимента. К проблемам, которые требуют решения и в настоящее время исследуются, можно отнести вопросы о форме диаграмм расслаивания и положении критических точек, а также о влиянии на них ММ компонентов, их полидисперсности, концевых групп, природы сил взаимодействия между сегментами.

Важным объектом при исследовании этих вопросов являются смеси олигомеров, которые, с одной стороны, наводят мост между обычными низкомолекулярными веществами и ВМС, а с другой — значительно удобнее для исследования из-за их небольшой вязкости. Кроме того, знание фазового состояния расплавов необходимо при синтезе блок-сополимеров на основе олигомеров.

В настоящей работе исследуются кривые расслаивания и положение критических точек смесей полярных олигомеров на примере ПЭГ и полипропиленгликолов (ППГ) различных молекулярных масс.

ММ и характеристики ММР образцов приведены в табл. 1. Характеристики ММР были получены методом ГПХ с использованием в качестве растворителя ТГФ. Концевые группы всех олигомеров были гидроксильными. ММ и степени полимеризации рассчитаны без учета концевых групп.

Содержание воды, определенное по изменению веса до и после откачки в вакууме в течение 3 сут при 368 К, составило 0,6%. Поскольку вакуумная откачка практически не влияла на положение точек помутнения, основную массу образцов разных составов исследовали без откачки. Объемные доли компонентов рассчитывали из весовых, используя значения плотностей 1,00 г/см<sup>3</sup> для ППГ и 1,12 г/см<sup>3</sup> для ПЭГ.

Температуры помутнения  $T_m$  определяли на приборе ТОП-1 следующим образом. Смесь необходимого состава помещали в цилиндрическую кювету диаметром ~1 см

Таблица I

### Молекулярно-массовые характеристики исследованных олигомеров

Образец	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$	Образец	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$
ПЭГ-400	260	302	341	1,15	ПЭГ-2000	1810	2030	2125	1,13
ПЭГ-600	460	507	550	1,11	ППГ-1000	930	1200	1288	1,12
ПЭГ-1500	1240	1380	1448	1,11	ППГ-1200	1080	1240	1371	1,34

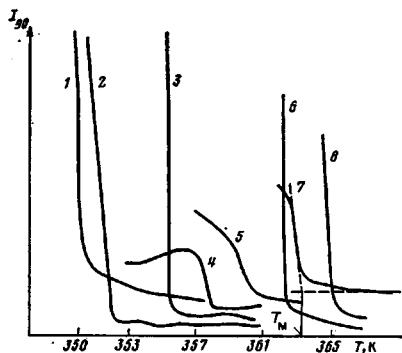


Рис. 1

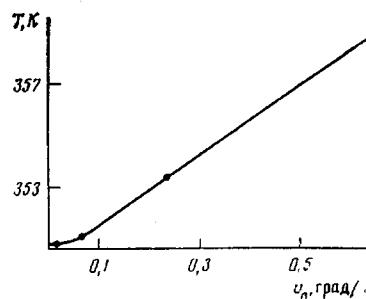


Рис. 2

Рис. 1. Кривые рассеяния света под углом  $90^\circ$  смесей ПЭГ-1500+ППГ-1000 состава 0,822 (1); 0,233 (2); 0,277 (3); 0,722 (4); 0,652 (5); 0,355 (6); 0,635 (7) и 0,520 вес. долей ПЭГ (8). Показан графический метод определения  $T_m$  из экспериментальной кривой светорассеяния

Рис. 2. Зависимость температуры помутнения  $T_m$  от скорости охлаждения  $v_0$  образца смеси

из оптического стекла с притертой пробкой. (Значения  $T_m$  в кюветах из кварца и оптического стекла совпадали.) Объем смеси  $1\text{--}2 \text{ см}^3$ . Смесь в течение  $\sim 2$  ч выдерживали, изредка встряхивая, при температурах на  $10\text{--}15$  К выше предварительно определенной  $T_m$  до полного исчезновения фазовой границы и всяких видимых следов мутности. Затем смесь охлаждали на приборе с постоянной скоростью  $v_0$ , регистрируя интенсивность рассеянного под углом  $90^\circ$  ( $I_{90}$ ) света зеленой линии ртутной лампы ( $\lambda=541$  нм). Температуру образца измеряли термобатареей из трех термопар, погруженной в образец, с погрешностью  $\pm 0,1^\circ$ .

Типичная термограмма светорассеяния приведена на рис. 1 в достаточно широком диапазоне температур, там же показан метод графического определения  $T_m$  из кривой, получаемой на самописце. Визуально смесь становилась мутной лишь вблизи точки перегиба, а сразу после отклонения от горизонтальной линии она казалась прозрачной. Наличие максимума (часто двух, иногда трех), по-видимому, связано с кинетикой фазового разделения и коалесценцией капель. Смеси различных составов обладали несколько различными формами кривых рассеяния (рис. 1), форма которых зависит от состава смеси. На краях концентрационной шкалы изменения в ходе интенсивности резкие, достаточно резкими они остаются и вблизи критической концентрации, но становятся плавными на правой ветви (в окрестности 65 вес.% ПЭГ). Такое поведение кривых рассеяния отлично от поведения кривых пропускания в смесях низкомолекулярных жидкостей и олигомеров [6].

Значение  $T_m$  зависит от  $v_0$  при больших скоростях и практически не зависит при малых (рис. 2). Поэтому  $T_m$  для всех смесей определяли при  $v_0 \approx 0,02$  град/мин. Погрешность измерения  $T_m$  также зависит от  $v_0$  и при скорости 0,02 град/мин составляет  $\pm 0,1$  К. При циклическом нагревании — охлаждении  $T_m$  воспроизводится с такой же погрешностью. Один и тот же образец не исследовали более трех раз во избежание влияния деструкции. Образец оставался бесцветным примерно до пяти опытов, после чего начинал желтеть.

Критические точки (температуру  $T_{kp}$  и состав  $\Phi_{kp}$ ) определяли методом отношения объемов фаз  $r = V'/V''$ , на которые расслаивается смесь [7—9]. Для разных составов вблизи критической точки строили зависимость отношения объемов фаз от температуры. Состав, при котором эта зависимость прямолинейна, является критическим. На рис. 3 приведены зависимости для смеси ПЭГ-1500+ППГ-1000, а в табл. 2 — значения критических параметров. Порог осаждения с координатами  $T_n$ ,  $\Phi_n$  определяли методом прямолинейного диаметра (табл. 2). Диаметр оставался действительно прямолинейным, но в смесях с вогнутыми кривыми точек помутнения он претерпевал излом.

Кривые точек помутнения изученных смесей обладают верхней крити-

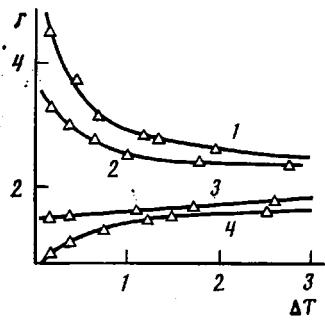


Рис. 3

Рис. 3. Определение критического состава для смеси ПЭГ-1500+ППГ-1000. ПЭГ, об. доли: 1 – 0,484; 2 – 0,479; 3 – 0,475 (критический состав); 4 – 0,471

Рис. 4. Кривые точек помутнения смесей ПЭГ-2000+ППГ-1200 (1), ПЭГ-1500+ППГ-1200 (2), ПЭГ-400+ППГ-1200 (3), ПЭГ-600+ПЭГ-1000 (4) и ПЭГ-1500+ППГ-1000 (5)

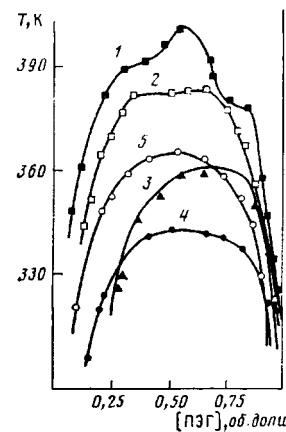


Рис. 4

ческой температурой растворения (ВКТР) (рис. 4), которая возрастает при увеличении длин цепей компонентов. В работе [10] на основе зависимости температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  от состава был сделан неправильный вывод о существовании в системе нижней критической температуры растворения. Для ППГ с  $M=425$  смеси однофазны в расплаве во всей области составов, что связано со снижением  $T_{\text{кр}}$  ниже  $T_{\text{пл}}$ . Смеси ППГ с  $M=1000$  характеризуются выпуклыми кривыми точек помутнения, однако в ряду смесей ППГ с  $M=1200$ , начиная с ПЭГ с  $M=1500$ , на кривой появляются вогнутости. Из этого следует заключить, что бимодальности появляются в смесях, где хотя бы один из компонентов обладает достаточно широким ММР (ППГ), а другой имеет достаточно большую ММ.

Положение критических точек и порогов осаждения отличаются друг от друга, выходя за пределы экспериментальной погрешности для всех исследованных систем, кроме смеси ПЭГ-1500+ППГ-1000, для которой они близки (табл. 2). Это является свидетельством того, что, несмотря на достаточно узкое ММР, полидисперсность в большинстве случаев заметно влияет на критические точки фазового разделения. Для смеси ПЭГ-1500+ППГ-1000 этим влиянием в пределах экспериментальной погрешности можно пренебречь. В общем случае положение кривой точек помутнения не совпадает с положением кривой сосуществования фаз, однако вследствие узости ММР такое несовпадение не должно быть существенным для оценки параметра взаимодействия  $\chi$ , особенно при достаточном удалении от критической точки.

Для оценки  $\chi$  воспользуемся теорией Флори – Хаггинса – Скотта. Свободная энергия смешения двух монодисперсных гомополимеров на один

Таблица 2

Термодинамические величины смесей олигомеров, рассчитанные из экспериментальных кривых точек помутнения

пэг+ппг	$\Phi_{\text{кр}}^{\phi}$	$\Phi_{\text{кр}}^T$	$\frac{\chi}{\chi_{\infty}}$	$\Phi_{\text{п}}$ об. доли ПЭГ	$\frac{\chi}{\chi_{\infty}}$	$\chi_{\text{п}}$ $T_{\text{п}}$	$\chi \cdot 10^2$	$\chi_S \cdot 10^2$	$\chi_H \cdot 10^2$	$b, K$
	об. доли ПЭГ	$T_{\text{кр}}$								
2000+1200	0,453	0,400	399,0	0,528	401,0	10,5	-8,5	19,0	63	
1500+1200	0,479	0,450	381,5	0,627	374,0	11,4	-20,6	32,0	109	
400+1200	0,524	0,640	359,0	0,694	361,0	18,2	-27,6	45,8	157	
600+1000	0,510	0,550	343,5	0,530	343,5	13,2	-49,0	62,2	216	
1500+1000	0,475	0,450	365,0	0,487	365,0	10,9	-27,6	38,5	127	

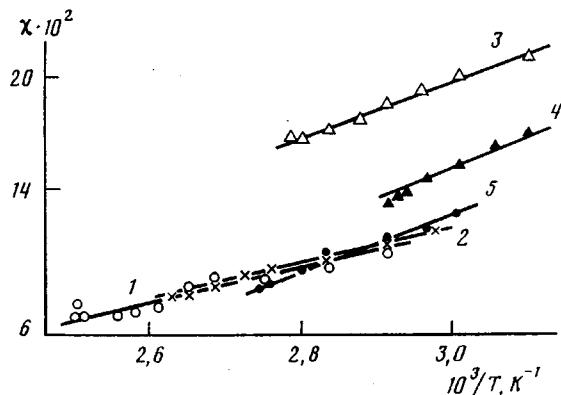


Рис. 5. Температурная зависимость параметра взаимодействия для смесей ПЭГ-2000+ППГ-1200 (1), ПЭГ-1500+ППГ-1200 (2), ПЭГ-400+ППГ-1200 (3), ПЭГ-600+ППГ-1000 (4) и ПЭГ-1500+ППГ-1000 (5)

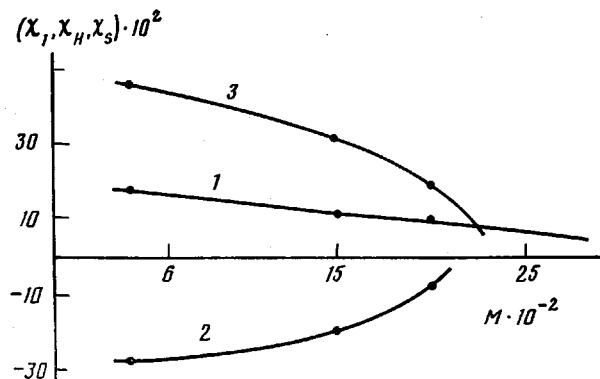


Рис. 6. Зависимость параметров  $\chi$  (1),  $\chi_s$  (2),  $\chi_h$  (3) смесей от молекулярной массы ПЭГ. ММ образца ПЭГ составляет 1200

узел решетки, выражается уравнением, полученным в рамках теории среднего поля. Из этого уравнения можно получить выражение для расчета параметра взаимодействия по составам существующих фаз

$$\chi = \frac{\ln \frac{\varphi_1'}{\varphi_1''} + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) (\varphi_2' - \varphi_2'')}{x_1 [(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2]}, \quad (1)$$

где  $\varphi_1'$  и  $\varphi_1''$  — объемные доли первого компонента (ППГ) в первой и второй фазах;  $\varphi_2'$  и  $\varphi_2''$  — объемные доли второго компонента (ПЭГ);  $x_1$  и  $x_2$  — степени полимеризации компонентов смеси.

Рассчитанные значения  $\chi$  построены на рис. 5 в зависимости от обратной температуры для проверки соотношения

$$\chi = \chi_s - \chi_h \quad (2)$$

$$\chi_s = -\Delta S_1 / R \varphi^2, \quad (3)$$

где

$$\chi_h = \frac{b}{T} = \frac{\Delta \bar{H}_1}{RT\varphi^2} \quad (4)$$

Здесь  $\Delta \bar{S}_1'$  — парциальная мольная некомбинаториальная энтропия смешения,  $\Delta \bar{H}_1$  — парциальная мольная энтальпия смешения. Для каждой смеси зависимость  $\chi$  ( $1/T$ ), рассчитанная из экспериментальных данных по уравнению (1) в области не очень близкой к критической точке, с хорошей точностью укладывается на прямую линию, что подтверждает правильность выражения (2) для смесей ПЭГ — ППГ. Для смеси ПЭГ-2000+

+ППГ-1200 эта зависимость также прямолинейна, но при определенной температуре она скачком сдвигается, что связано с формой кривой точек помутнения. Из наклона прямых определены значения  $b$  и  $\Delta\bar{H}$ , а экстраполяция на значение  $1/T=0$  значения  $\chi_s$  (табл. 2). Величина  $\chi_n$  рассчитана по разности  $\chi_n = \chi - \chi_s$  при 345 К. Ее значения, а также теплоты смешения и  $b$  уменьшаются с ростом молекулярной массы ПЭГ, оставаясь положительными в изученном диапазоне ММ (рис. 6). Положительные (эндотермические) значения  $\Delta\bar{H}_1$  являются обычными для ВКТР. Однако их экстраполяция приводит к отрицательным теплотам смешения. Заметим, что в смеси полимеров с ВКТР наблюдали увеличение  $\chi_n$  при увеличении ММ компонентов [11].

Значения  $\chi_s$  отрицательны и  $\Delta\bar{S}'$  положительны, и их абсолютные значения убывают с ростом ММ обоих компонентов. Положительность  $\Delta S$  считается обычной для систем с ВКТР, однако, ее убывание с повышением ММ компонентов необычно. Так, в смесях ПВХ – ПММА наблюдали рост энтропии [11].

Существуют более сложные представления  $\chi$  чем формулы (2–4), учитывающие температурную и концентрационную зависимость  $\chi$  [3]. Но поскольку физический смысл коэффициентов разложения пока неизвестен, и вследствие этого они вводятся просто для «подгонки» расчетной кривой к экспериментальным данным, мы их не используем.

Сравнение положительных значений  $\Delta H_{cm}$  смеси ПЭГ-М600+ППГ-М1000 со смесью ПЭГ-Н600+ППГ-Н1000 в однофазной области (М означает концевые метоксильные группы, Н – концевые гидроксильные группы), показало, что во второй смеси теплота в ~2 раза больше [12]. Значения  $\Delta\bar{H}_1$ , полученное в настоящей работе для смеси с теми же ММ компонентов (равное 10,2 Дж/г), в ~2,5 раза больше, чем найденное в работе [12]. Однако нужно иметь в виду, что сравниваются величины  $\Delta H$  и  $\Delta\bar{H}_1$ , и в разных областях фазовой диаграммы. Заметим, что полученные в нашей работе значения положительных теплот смешения являются характерными для дисперсионных сил.

Анализ зависимостей  $\chi$ ,  $\chi_n$ ,  $\chi_s$  от молекулярной массы ПЭГ показывает, что при положительных значениях  $\chi (> \chi_{kp})$   $\chi_n$  и абсолютная величина отрицательных значений  $\chi_s$  уменьшаются с ростом молекулярной массы ПЭГ. Экстраполяция этих зависимостей приводит к тому, что в области до ~2500 они обе поменяют знак (тем не менее  $\chi > 0$ ). Это значит, что теплота смешения и некомбинаториальная энтропия смешения станут отрицательными. Отрицательная теплота способствует гетероконтактам, но возникающее при этом понижение некомбинаториальной энтропии разрушает их. Это свидетельствует о том, что увеличение длины цепи приводит к смене механизма расслаивания от энергетически обусловленного к обусловленному некомбинаториальной энтропией.

Возможно, что с зависимостью механизма расслаивания от длины цепи связана бимодальность кривой точек помутнения в образцах, обладающих конечной шириной ММР. Поскольку в распределении макромолекул по длинам присутствует высокомолекулярный хвост, то та его часть, которая превышает некоторую критическую ММ (в наших системах для ПЭГ ~ ~2300), расслаивается по другому механизму, приводя к наблюдаемым особенностям формы кривой.

Заметим, что попытка симметризации кривой точек помутнения путем перехода к координатам, предложенным в работе [13] для кривых сосуществования без учета ММР, не приводит к обобщенной кривой.

Сравнение кривых точек помутнения смесей ПЭГ-Н600+ППГ-Н1000 и ПЭГ-М600+ППГ-1000, взятой из работы [14] (рис. 4) показывает, что замена концевых метоксильных групп на OH-группы повышает порог осаждения на 43 К, увеличивая тем самым область расслаивания. Исследование разбавленных растворов ПЭГ показало, что концевые гидроксильные группы могут образовывать различные типы внутри- и межмолекулярных водородных связей [15]. Естественно предположить, что доля межмолекулярных водородных связей в расплавах ПЭГ будет преобладать, хотя и должна зависеть от длины цепей. То же самое должно происходить и в

расплавах ППГ. При смешении расплавов ПЭГ и ППГ доля различных типов связей, вообще говоря, определяется энергетическим и энтропийным балансом, однако из сравнения кривых точек помутнения следует, что межмолекулярные водородные связи образуются в основном между цепями одного сорта. Замена концевых OH-групп на M-группы устраниет образование водородных связей, способствуя растворимости цепей друг в друге. Возможно, кластеризация концевых гидроксильных групп способствует расслаиванию.

Авторы благодарят Ю. К. Годовского за внимание и поддержку в работе и А. Л. Изюмникова за предоставление данных по ММР используемых в работе олигомеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981.
2. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1827.
3. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T. Polymer-polymer Mixcibility. N. Y., 1979.
4. Nishi T. Thermodynamic Espects of Polymer Mixtures. Critical Reviews in Solid State and Materials Science. 1985. V. 12. № 4. P. 345.
5. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 297.
6. Wolf B. A., Schuch W. // Makromolek. Chem. 1981. В. 182. № 6. S. 1810.
7. Koningsveld R., Staverman A. I. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. № 2. P. 325.
8. Koningsveld R., Kleintjens L. A., Shultz A. R. // J. Polymer. Sci. A-2. 1970. V. 8. № 8. P. 1261.
9. Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M. // Polymer. 1973. V. 14. № 9. P. 415.
10. Shilov V. V., Gomsa L. P., Lipatov U. S. // Makromolek. Chem. 1985. В. 185. № 5. S. 905.
11. Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 169.
12. Cooper D. R., Booth C. // Polymer. 1977. V. 18. № 2. P. 164.
13. Sanchez I. C. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 8. P. 2871.
14. Allen G., Chai Z. // J. Polymer. 1984. V. 25. № 2. P. 239.
15. Philippova E., Kuchanov S. I. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 8. P. 1628.
16. Onclin M. N. // Brit. Polymer J. 1980. V. 12. № 12. P. 221.
17. Koningsveld R. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 11. P. 73.
18. Olabisi O. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 3. P. 316.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
2.II.1987

#### PLY SEPARATION OF POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE GLYCOLS MIXTURES

Komaricheva L. I., Shibanov Yu. D.

#### Summary

The turbidity points curves of polyethylene and polypropylene glycols oligomers mixtures for samples having the narrow MMD and various average MM have been experimentally studied. The curves are characteristic for the systems having the upper consolute temperature. For some MM ration on curves «shoulder» and even bimodality are observed. The critical ply separation points have been determined. The experimental data are compared with the average field theory of Flory-Huggins-Scott.