

УДК 541(24+64):536.7

ТОПОЛОГИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СМЕСЕЙ ПОЛИСУЛЬФОН-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС КОМПОНЕНТОВ¹

© 1994 г. Т. М. Раджабов, Ю. Д. Шибанов

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

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 26.10.93 г.

Исследовали топологию фазовых диаграмм смесей полиариленсульфоноксида с полиэтиленгликolem в широком диапазоне ММ компонентов. При низких ММ кривые расслоения жидкость–жидкость имеют форму петли, при высоких – форму НКТС-типа. В последнем случае кривая расслоения пересекает кривую стеклования и лежит выше температуры плавления. Кривые расслоения сильно асимметричны и критические составы слабо зависят от соотношения ММ компонентов. Оба этих факта, а также “петлевая” форма диаграммы расслоения, качественно правильно согласуются с предсказаниями теории Санчеса–Лакомба–Балаш для смесей полимеров со специфическими взаимодействиями. Топология кривых расслоения при изменении ММ, по-видимому, связана с изменением концентрации концевых гидроксильных групп, способных к специальному взаимодействию.

ВВЕДЕНИЕ

Полные фазовые диаграммы смесей полимеров содержат линии фазового перехода расслоения по типу жидкость–жидкость (кривые расслоения) и переходов твердое–жидкое (плавление и стеклование), полученные в полном концентрационном и широком температурном интервалах. В сравнении с низкомолекулярными смесями и растворами полимеров систематические исследования фазовых диаграмм, и в частности кривых расслоения, бинарных смесей полимеров начаты относительно недавно [1 - 5]. В настоящее время они являются объектом пристального внимания в связи с тем, что их частными случаями являются смеси низкомолекулярных веществ и растворы полимеров, когда степень полимеризации обоих или одного из компонентов равна единице. Тем самым изучение фазовых диаграмм наиболее общего типа смесей (смесей полимеров) необходимо с точки зрения понимания влияния межмолекулярных взаимодействий и длины цепных молекул на качественные (топология) и количественные характеристики фазовых диаграмм.

Под топологией фазовой диаграммы мы понимаем форму и взаимное расположение линий переходов на температурно-концентрационной плоскости, т.е. характеристики картины в целом, под количественными свойствами – точные зависимости температур индивидуальных переходов от концентрации, координаты критических то-

чек, температурные зависимости параметров порядка и т.д., т.е. локальные характеристики.

Особый интерес вызывает малоисследованный вопрос о влиянии на топологию фазовых диаграмм ММ компонентов, изменяющихся в широких пределах. ММ влияют на положение кривой каждого перехода: расслоения, плавления и стеклования, поскольку температуры соответствующих переходов зависят от ММ. При изменении ММ может изменяться и форма этих кривых. В наибольшей степени это относится к переходу расслоения, например кривая расслоения с ВКТС может перейти в кривую с НКТС. В результате может радикально измениться вся топология фазовой диаграммы. Поэтому поведению кривых расслоения в зависимости от ММ в данной работе удалено наибольшее внимание.

Изучение влияния ММ компонентов на кривые расслоения смесей полимеров происходит довольно интенсивно. Нам известны исследования кривых точек помутнения смесей ПС–поливинилметиловый эфир (ПВМЭ) при изменении ММ одного компонента [6]. В этом случае тип кривой расслоения не изменился и сохранялась НКТС. Известны также сравнительные исследования бинодалей смесей с ВКТС: полизопрен (ПИ)–олигоэтилендиметакрилат (ЭМА) и ПИ–олигоэтилен с изменением ММ обоих компонентов [7], смесей ПИ–ЭМА, ПИ–олигооксиэтилендиметакрилат (ОЭМА) и статистический бутадиен–нитрильный сополимер–ОЭМА [8], и смесей ПВХ–ЭМА и ПВХ–ОЭМА [9] с изменением ММ одного компонента. Исследования кривых точек помутнения были проведены также для смесей олигомеров ПС–ПЭГ, полизобутен–полипропи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4690).

ленгликоль (ППГ) [10], ПДМС-ППГ с разными концевыми группами у ПДМС [11, 12], ППГ-ПЭГ [13 - 16], ПЭ-спирты, ПС-алканы, ПС-спирты [17]. Во всех смесях, изученных в работах [7 - 17], несмотря на изменение полярности срединных звеньев компонентов и природы концевых групп, влияющей на термодинамическое поведение системы при малой длине цепи, сохранялся ВКТС-тип бинодалей, а ММ изменялась на ~1 порядок.

До настоящего времени надежно экспериментально установлено существование двух типов топологии кривых расслоения в смесях гомополимеров: ВКТС и НКТС. Первый тип часто встречается в олигомер-олигомерных и олигомер-полимерных смесях (например, работы [1 - 4, 7 - 17]). Второй тип топологии обнаружен во многих смесях длинноцепных гомополимеров со специфическими взаимодействиями срединных звеньев [1 - 4], например в смеси ПС-ПВМЭ [6, 18], и смесях без специфических взаимодействий, но с большим различием длин цепей компонентов, в смесях полимер-олигомер и полимер-растворитель (например, работы [17, 19] для смеси ПЭ с *n*-алканами).

Обнаруженные в растворах полимеров и предсказываемые некоторыми теориями для смесей гомополимеров топологии в форме замкнутой петли и "песочных часов", насколько нам известно, пока не наблюдали. Топология типа замкнутой петли экспериментально была обнаружена в смесях ПММА-ПК [20], однако этот результат был забракован из-за артефактов, возникающих при конечных скоростях нагрева [21].

В настоящей работе исследуется топология кривых расслоения и полной фазовой диаграммы смесей полисульфона и полиэтиленгликоля в зависимости от ММ обоих компонентов, изменяющихся в широких пределах. В обоих полимерах срединные звенья являются полярными, а концевые гидроксильные группы способны образовывать водородные связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Макромолекулы образцов полиариленсульфоноксида (ПАСО) с промышленным названием "полисульфон" различных ММ содержали концевые гидроксильные (фенольные) группы. Химическая формула ПАСО: $\text{H}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ($M_n = 450$). T_c высокомолекулярного аморфного ПАСО равна 194°C. Использовали образцы ПЭГ до $M = 40000$ производства фирмы "Schuhardt Munchen" (ФРГ), а ПЭО с $M = 75\ 000$ марки "Polyox" (США). Химическая формула ПЭГ: $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{r_2}-\text{H}$ ($M_n = 44$). Молекулярные характеристики компонентов, определенные методом ГПХ по ПС-стандартам, приведены в таблице.

Образцы смесей ПАСО-ПЭГ готовили двумя способами: при малой ММ компонентов (до ~5000) – непосредственным добавлением необходимого количества ПЭГ в ПАСО и механическим перемешиванием при температурах 150 - 180°C, при высокой ММ-смеси получали из раствора в общем растворителе (ТГФ) с начальной суммарной концентрацией полимеров ~5%. Выпаривание растворителя производили при перемешивании при комнатной температуре, после чего смеси становились мутными из-за кристаллизации ПЭГ. Далее остатки растворителя откачивали в вакууме (10^{-4} атм) при 70°C в течение 2 сут. Образцы всех смесей запаивали в цилиндрические ампулы. В данной работе составы смесей выражены в массовых долях ПЭГ x .

Кривые расслоения строили по точкам помутнения. Для определения температур помутнения использовали измеренные зависимости интенсивности рассеянного света I от температуры. Пропущенный через зеленый фильтр луч от ртутной лампы падал на цилиндрическую кювету (диаметром 5 мм) с образцом. Рассеянный под углом 90° свет регистрировали фотоэлектронным умножителем. Температуру кюветы с образцом в запаянной ампуле регулировали жидкостным термостатом, температуру которого изменяли с линейной скоростью 0.05 - 0.1 град/мин. Столь низкая скорость изменения температуры позволяет считать температуру помутнения близкой к равновесной.

Помутнение и просветление (при обратном изменении температур) в смесях олигомеров было обратимым. В смесях полимеров с большими ММ помутнение при нагревании было практически необратимым, т.е. мутная смесь при охлаждении не становилась прозрачной в течение нескольких часов отжига. Это связано с образованием во время расслоения стеклообразной фазы с очень низкой кинетической подвижностью сегментов (этот эффект описан в работах [22 - 24]).

Начальную температуру устанавливали в гомогенной области фазовой диаграммы на ~5°C выше или ниже предварительно визуально опре-

Молекулярные характеристики образцов ПАСО и ПЭГ

Образец	M_n	M_w	M_w/M_n	r_1	r_2
ПАСО 2000	1980	3360	1.71	5	–
ПАСО 4000	3800	6850	1.80	10	–
ПАСО 10000	10 300	22 600	2.19	30	–
ПАСО 35000	35 000	80 000	2.28	100	–
ПЭГ 400	260	302	1.15	–	9
ПЭГ 1500	1240	1380	1.11	–	34
ПЭГ 20000	17 980	25 280	1.41	–	400
ПЭГ 40000	31 640	40 430	1.28	–	800
ПЭГ 100000	14 700	10 1000	6.91	–	2000

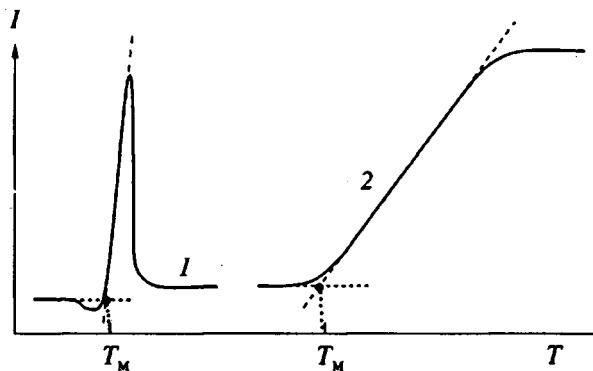


Рис. 1. Зависимости интенсивности I света, рассеянного под углом 90° , от температуры при расслаивании двух смесей: 1 – ПАСО 4000–ПЭГ 1500, $x = 90\%$ ПЭГ; 2 – ПАСО 35 000–ПЭГ 75 000, $x = 60\%$ ПЭГ. Показан способ определения температур помутнения T_m .

деленной температуры помутнения в зависимости от того, обладала смесь ВКТС или НКТС соответственно. Образец выдерживали при этой температуре до тех пор, пока он не становился прозрачным. Последующее линейное понижение (для ВКТС) или повышение (для НКТС) температуры приводило к помутнению и возрастанию интенсивности рассеянного света I . Погрешность определения температуры помутнения составляла примерно один градус.

Зависимости I от температуры (при ее повышении) качественно различались для высоко- и низковязких смесей (рис. 1). Для смесей олигомеров при больших содержаниях ПЭГ, обладающих высокой молекулярной подвижностью, при заходе в двухфазную область наблюдается резкий пик рассеяния. Его существование связано с сильным рассеянием в точке помутнения и последующим разделением в двухфазной области на два прозрачных слоя, разделенных одной горизонтальной поверхностью раздела, которые слабо рассеивают свет. Для смесей полимеров I постепенно увеличивается и выходит на плато, т.е. образец становится и потом остается мутным за все время эксперимента, поскольку полного расслоения на две прозрачные макрофазы не происходит. Размытость перехода в последнем случае определяется большой вязкостью смеси, а также возможностью одновременного протекания процессов расслаивания и стеклования одной из фаз [22–24]. Кроме того, в смесях полимеров степень полидисперсности в общем выше, чем в смесях олигомеров (таблица), что также может размывать область фазового перехода.

За точку помутнения принимали температуру, соответствующую пересечению касательных к кривой I в однофазной и двухфазной областях (рис. 1). За кривую расслоения в данной работе

принимали кривую точек помутнения, которая, строго говоря, не является кривой существования (бинодалью) вследствие широкого ММР [25]. Однако при исследовании топологии это не имеет принципиального значения.

Температурный интервал, в котором проводили изучение точек помутнения, ограничен сверху летучестью низкомолекулярного ПЭГ и термо-и(или) термоокислительной деструкцией высокомолекулярного ПЭГ [26]. Поэтому смеси не нагревали выше $200 - 210^\circ\text{C}$.

Температуры стеклования и плавления измеряли методом ДСК на калориметре DSC-2 "Perkin-Elmer" при скорости повышения температуры 20 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кривые точек помутнения смесей ПАСО–ПЭГ различных ММ приведены на рис. 2. Важным фактором является различие их топологии при низких и высоких ММ. При низких ММ компонентов ($\text{ММ ПАСО} \leq 4000$, ММ ПЭГ 400) кривые расслоения имеют форму вытянутой петли, которая обладает как ВКТС, так и НКТС (рис. 2а). Внутри петли смесь двухфазна. В смесях ПАСО 2000–ПЭГ 400 и ПАСО 4000–ПЭГ 400 НКТС не достигается из-за пересечения с кривой плавления ПЭГ, однако ход левой ветви кривой точек помутнения свидетельствует о существовании НКТС, которая должна быть расположена ниже кривой плавления. В смеси ПАСО 4000–ПЭГ 400 ВКТС не достигается из-за резкого возрастания летучести ПЭГ 400 при высоких температурах [26], однако тенденция к ВКТР также просматривается. Увеличение ММ ПАСО в пределах от 2000 до 4000 при ММ ПЭГ 400 приводит к расширению двухфазной области, по-видимому, сопровождающемуся ростом НКТР и ВКТР. Если рост ВКТР при увеличении ММ является обычным явлением, то рост НКТР – факт необычный и до сих пор в смесях олигомеров не наблюдался.

Переход к более высокой ММ ПЭГ (1500) приводит к перестройке топологии кривых расслоения от формы петли к форме "перевернутого колокола" с НКТР (рис. 2б). (Следует заметить, что такое изменение топологии может быть кажущимся, т.е. происходить без разрыва линий, а лишь вследствие смещения кверху и деформации петли, наблюдаемой в ограниченном температурном интервале.) В отличие от описанных выше смесей с ПЭГ 400, где с увеличением ММ ПАСО НКТР возрастала (рис. 2а, кривые 1 и 2), в смесях с ПЭГ 1500 рост ММ ПАСО приводит к обычно для смесей полимеров понижению НКТС. При этом концентрационный интервал расслаивания значительно расширяется, т.е. кривая точек помутнения становится более плоской, что может быть связано с уширением ММР ПАСО

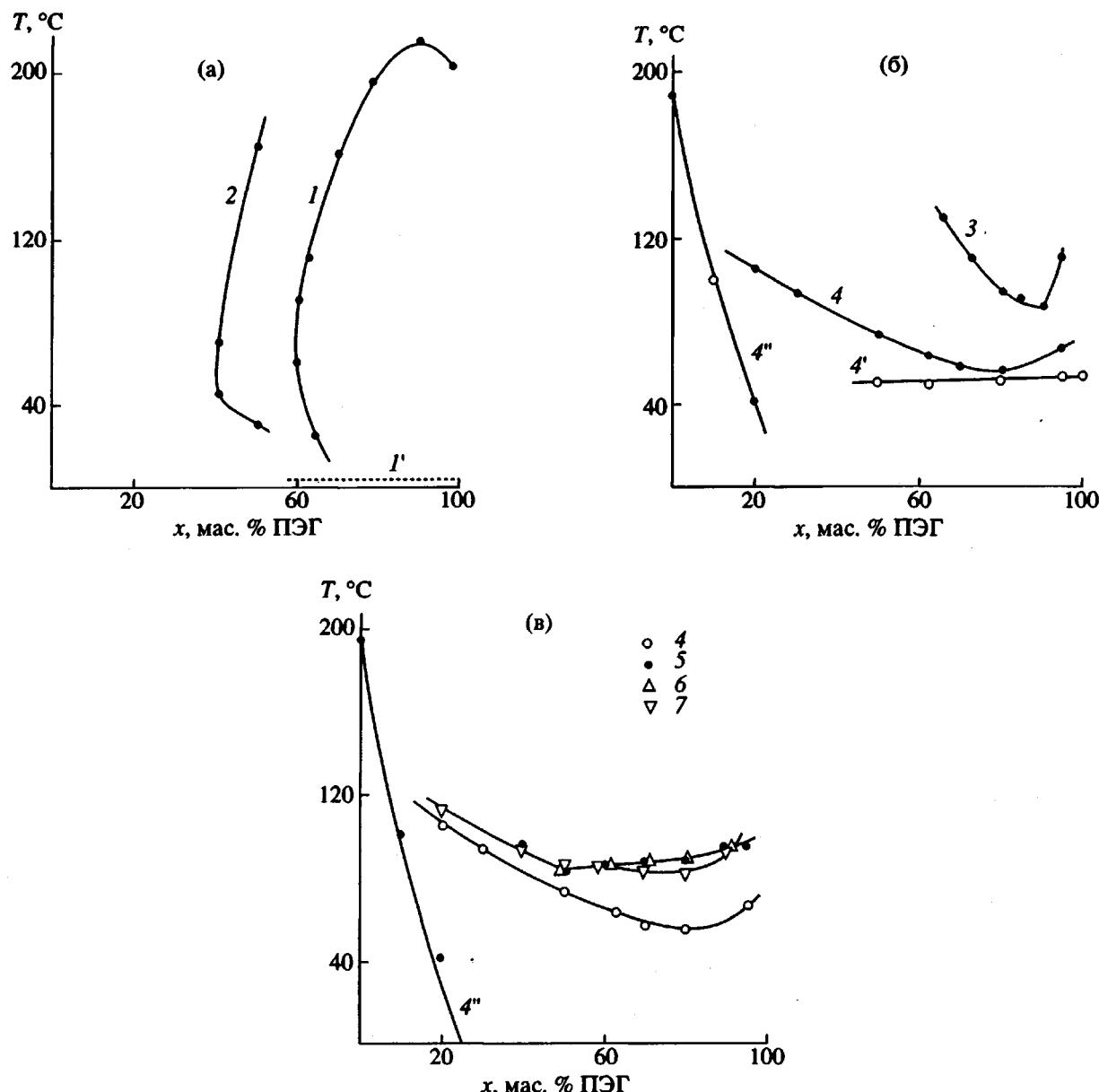


Рис. 2. Фазовые диаграммы смесей ПАСО–ПЭГ различных ММ: а – кривые расслоения для ПЭГ 400–ПАСО 2000 (1) и ПЭГ 400–ПАСО 4000 (2), T' – температура плавления ПЭГ 400; б – кривые расслоения для ПЭГ 1500–ПАСО 4000 (3) и ПЭГ 1500–ПАСО 10 000 (4, 4'', 4'''); в – кривые расслоения для ПАСО 10 000–ПЭГ 1500 (4), ПАСО 10 000–ПЭГ 20 000 (5) и ПАСО 10000–ПЭГ 40 000 (6), а также смеси ПАСО 35000–ПЭГ 100 000 (7), 4'' – кривая стеклования.

(таблица) или с усилением взаимодействия срединных звеньев, принадлежащих разным компонентам.

Помимо изменения топологии кривых расслоения увеличение ММ ПЭГ от 400 до 1500 при постоянной ММ ПАСО (4000) приводит к необычному увеличению НКТС (кривые 2 и 3 на рис. 2а и 2б). Таким образом, в разных диапазонах ММ ПЭГ влияние ММ ПАСО на НКТС принципиально отличается, а именно: при малых ММ ПЭГ рост ММ ПАСО приводит к увеличе-

нию НКТС, а при более высоких – к ее уменьшению.

При высоких ММ (ММ ПАСО \geq 4000 и ММ ПЭГ \geq 1500) наблюдаются только кривые расслоения типа перевернутого колокола с НКТС (рис. 2б, 2в). В этой области ММ увеличение ММ ПЭГ при постоянной ММ ПАСО приводит также сначала к росту НКТС, а затем к ее за пределиванию (рис. 2в), что также является необычным фактом. Слабый рост НКТС с увеличением ММ одного компонента наблюдали

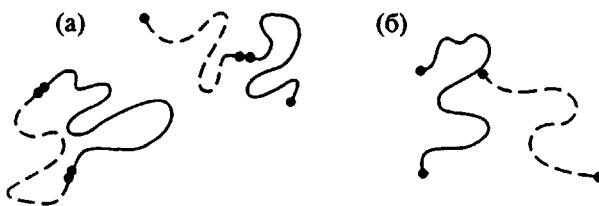


Рис. 3. Возможные простейшие типы межмолекулярных кросс-ассоциатов (аналогично для самоассоциатов) в смесях полимеров с энергетически выделенными концами: а – ассоциаты в виде блок-сополимеров и гетероциклов; б – ассоциаты в виде привитых сополимеров.

также в смеси ПС–ПВМЭ [6], однако только в области больших ММ после первоначального ее уменьшения. Таким образом, в отличие от влияния ММ ПАСО на НКТС, которое оказывается противоположным в разных диапазонах ММ ПЭГ, увеличение ММ ПЭГ приводит к росту с за- пределиванием НКТС во всем исследованном ди- апазоне ММ ПАСО.

Помимо перестройки топологии и необычно- го влияния ММ на НКТС замечательным свойст- вом кривых расслоения всех смесей является то, что их критические составы лежат в области больших концентраций ПЭГ независимо от соот- ношения ММ компонентов (рис. 2в). На самом де- ле положение экстремума из-за полидисперсно- сти компонентов не совпадает с положением кри- тической точки, но несовпадение положения экстремума и критического состава обычно не превышает 5 мас. %. По этой причине заключе- ние о расположении критических составов, сде- ланное фактически на основе положения точек экстремумов, представляется справедливым (см. также работу [6]).

Полная фазовая диаграмма помимо кривых расслоения включает кривые стеклования и плавления. Кривая стеклования высокомолеку- лярной смеси приведена на рис. 2б, 2в (для других ММ эта кривая смещается незначительно). Ха- рактерной особенностью фазовых диаграмм сме- сей ПАСО–ПЭГ, обладающих кривыми рас- слоения с НКТС, является то, что начиная с ММ ПАСО 10000 экстраполированная кривая расслаивания пересекается с кривой стеклования [22 - 24] (прямое определение точек помутнения в этой области составов затруднено из-за очень большой вязкости, создаваемой близостью к тем- пературе стеклования). Это приводит к наложе- нию расслаивания и стеклования и вследствие этого к возможности затвердевания двухфаз- ной смеси при повышении температуры [22 - 24]. Особенностью кривой стеклования смесей ПАСО–ПЭГ является резкое падение темпе- ратуры стеклования в области малых (до 30%) со-

держаний ПЭГ и очень слабое ее изменение при больших содержаниях ПЭГ [22].

Кривые плавления совместимых смесей име- ют обычный вид, температура плавления снижа- ется при возрастании содержания аморфного компонента на ~5°C. Кривые точек помутнения лежат выше кривой плавления для всех смесей за исключением низкомолекулярных, у которых НКТС лежит ниже кривой плавления.

ОБСУЖДЕНИЕ

Оба полимера (ПАСО и ПЭГ) вероятно спо- собны к специфическим взаимодействиям как в чистом состоянии, так и в смеси. Это следует, во-первых, из того, что срединные звенья обоих по- лимеров обладают дипольным моментом, что способствует ориентационной корреляции сосед- них звеньев. В чистом ПЭГ эти звенья, по-види- мому, ассоциируют слабо [27], в то время как в чистом ПАСО ассоциаты могут возникать, на- пример, за счет взаимодействий диполь–диполь групп $-SO_2$ (дипольный момент этой группы со- ставляет 5 Д), диполь–арomaticеское кольцо [2] или др.

Во-вторых, в чистых полимерах и смесях воз- можно образование водородных связей, приводя- щих к возникновению ассоциатов различного ти- па. Это связано с тем, что цепи каждого ком- понента содержат концевые гидроксильные группы. В частности, известно, что в растворе це- пи ПЭГ способны к внутри- и межмолекулярной обратимой самоассоциации за счет образования водородной связи концевой гидроксильной групп- пы с эфирным кислородом, содержащимся в сре- динных звеньях или с другой концевой гидро- ксильной группой [28]. Все возможные типы самоассоциатов, обнаруженные в работе [28], можно свести к внутримолекулярным циклам, межмолекулярным диолигомерным циклам, ли-нейным ди-, три- и т.д. олигомерам с возрастаю- щей эффективной длиной цепи и разветвленным макромолекулам. Все эти типы самоассоциатов возможны и в расплаве.

В чистом ПАСО, по-видимому, возможно воз- никновение таких же типов самоассоциатов за счет образования водородных связей концевых гидроксильных групп друг с другом и с содержа- щимися в срединных звеньях либо атомами кис- лорода, либо ароматическими, либо SO_2 -группами, являющимися акцепторами протонов [2].

В смесях ПАСО–ПЭГ помимо отмеченной са- моассоциации [28] может происходить кросс-ас- социация (сольватация), обусловленная специфи- ческими взаимодействиями между разнородными компонентами. Она может происходить между концевыми группами, приводя к образованию об-ратимых (временных) блок-сополимеров или ге- тероциклов (рис. 3а), а также между срединными звеньями и концевыми группами, способствуя

образованию обратимых привитых сополимеров (рис. 3б). Доля каждого типа ассоциатов или сольватов определяется энергетическим и энтропийным балансом и должна зависеть от температуры, состава и длины цепей.

Теории, учитывающей влияние всех отмеченных выше типов ассоциаций на кривые расслоения полимерных смесей, в настоящее время не существует; отметим лишь теорию макро- и микрофазного разделения смесей полимеров с функциональной группой на одном конце цепи, учитывающую только кросс-ассоциацию [29]. Однако существуют теории, учитывающие специфические взаимодействия без конкретизации месторасположения в макромолекуле способных к ним групп. Из таких теорий наибольшее количество наблюдаемых для смесей ПАСО–ПЭГ особенностей кривых расслоения качественно правильно описывает теория Санчеса–Лакомба–Балаш [30].

Эта теория обобщает сжимаемую модель решеточной жидкости Санчеса–Лакомба [1, 31] на специфические взаимодействия между разносортными компонентами. Она предсказывает, что критический состав Φ_{kp} для НКТР, т.е. когда энергетически выгодны гетероконтакты, определяется только различием характеристических температур T_i^* (или энергетических параметров ϵ_{ii}^*) чистых компонентов. Если $T_1^* > T_2^*$, то положение Φ_{kp} на фазовой диаграмме сдвинуто к компоненту с меньшей T_i^* , т.е. T_1^* (или ϵ_{11}^*). Таким образом, значение Φ_{kp} определяется только эффектами уравнения состояния чистых компонентов. Это объясняется тем, что при обогащении смеси компонентом с T_i^* уменьшается приведенная плотность и увеличивается сжимаемость, что способствует расслоению.

В теории Окада–Нозе [32], также основанной на теории Санчеса–Лакомба и усовершенствованной при помощи квазихимического приближения для учета неслучайного (неоднородного) распределения дыр и молекул, также было показано, что кривая расслоения с НКТС может быть асимметричной в смесях с примерно одинаковыми длинами цепей двух компонентов, но с существенно различающимися характеристическими температурами и сильным взаимодействием между разносортными компонентами. Для такой смеси Φ_{kp} смещено на фазовой диаграмме к компоненту с меньшей T_i^* . В этом случае асимметрия расположения кривой расслоения (и Φ_{kp}) вызывается неслучайным распределением дыр в смеси, поскольку компонент, содержащий меньше свободного объема в чистом состоянии, находится в контакте с меньшим числом дыр и в смеси.

Таким образом, обе теории дают сходное объяснение смещения Φ_{kp} в сторону компонента с

меньшей T_i^* независимо от соотношения ММ компонентов. Напротив, классическая теория Флори–Хаггинса–Скотта, основанная на несжимаемой модели, а также несжимаемая модель Бринке–Караша [33], учитывающая только специфические взаимодействия, предсказывают, что Φ_{kp} определяется размером цепи и должна быть сдвинута к компоненту с более низкой ММ:

$$\Phi_{2kp} = [1 + (r_2/r_1)^{1/2}]^{-1}. \quad (1)$$

Характеристические температуры полисульфона (T_1^*) и ПЭО (T_2^*) в рамках модели Санчеса–Лакомба составляют $T_1^* = 866$ К [34, 35] и $T_2^* = 687$ К [36, 37] или, по более ранним данным, 592 К [1, 38]. Вообще говоря, их значения должны зависеть от температуры и ММ [1, 30], но различие столь велико, что их изменение вряд ли может изменить соотношение. Значительно более низкое значение T_2^* и сдвиг Φ_{kp} в сторону высокого содержания ПЭГ независимо от соотношения ММ компонентов согласуются с выводами первых двух теорий. Качественное согласие экспериментальных результатов с выводами этих теорий позволяет утверждать, что поведение Φ_{kp} в смесях ПАСО–ПЭГ обусловлено более высоким значением энергии взаимодействия срединных меров (ϵ_{11}^*) в чисто ПАСО.

В работах [39 - 41] исследовали фазовые диаграммы смеси ПЭО и близкого к нашему по химическому строению полиэфирсульфона $\left(-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O\right)_n$ с $T_c = 226^\circ\text{C}$. Компоненты обладали высокими и примерно одинаковыми ММ. Кривая точек помутнения этой смеси также, как и нашей смеси при высоких ММ, обладала НКТС; положение минимума также имеет координаты, близкие к нашим, а именно $T \sim 88^\circ\text{C}$ и $x \sim 0.9$. Такое совпадение координат минимума кривых точек помутнения свидетельствует о том, что межмолекулярные взаимодействия в этих системах идентичны, а присутствие карбонатной группы (карбонат бисфенола А) в ПАСО не оказывает влияния на координаты точки минимума кривой точек помутнения.

Отличительной чертой обеих высокомолекулярных смесей, которую до сих пор не наблюдали в каких-либо других смесях, является расположение НКТС между T_c обоих компонентов. В этом случае один из чистых компонентов находится в стеклообразном состоянии и имеет свободный объем много меньший, чем другой компонент, находящийся в расплавленном состоянии. Сильная асимметрия кривых точек помутнения в обеих системах, а также очень слабое влияние соотношения ММ на значение Φ_{kp} в ПАСО–ПЭГ, могут быть связаны с большим различием свободных объемов чистых компонентов. Если это верно, то можно ожидать, что смещение критического состава в сторону больших содержаний

компонентом с меньшей T_c независимо от ММ компонентов должно быть общим явлением для смесей, у которых критическая температура лежит между T_c компонентов.

Несмотря на качественное согласие экспериментальных результатов с выводами упомянутых выше теорий, необходимо отметить, что теория Графа–Колемана–Пайнтера [42] может предсказывать смещение области расслоения на фазовой диаграмме к одному из концов концентрационной шкалы при равных степенях полимеризации. Поскольку в рамках этой теории показано, что в смесях полимеров с сильными водородными связями сжимаемость слабо влияет на положение кривых расслоения, смещение критического состава в таких системах обязано специфическим взаимодействиям, а не различию свободных объемов компонентов. К сожалению анализ влияния ММ компонентов на положение кривых расслоения и критических точек в работе [42] не проведен.

В смеси ПАСО–ПЭГ, как и в подавляющем большинстве других экспериментально исследованных смесей, относительная роль сжимаемости и силы специфических взаимодействий в фазовом расслоении неизвестна. Этот вопрос должен быть предметом дальнейшего исследования.

Необходимо отметить, что ранее уже было отмечено количественное расхождение экспериментальных данных с формулой (1) в смесях ПЭГ с ППГ, обладающих ВКТС [16]. Эти смеси короткоцепных полимеров также обладали гидроксильными концевыми группами, способными к образованию водородных связей, но имели слабо различающиеся характеристические температуры T_i^* .

Второй результат, касающийся перестройки топологии кривых расслоения при изменении ММ компонентов, пока невозможно сравнить с выводами теорий, поскольку анализ существующих теорий с этой точки зрения не проводился. Однако существование кривой расслоения типа "петли" предсказывают теории, учитывающие специфические взаимодействия, в смесях (Санчес–Лакомб–Балаш [30] и Граф–Колеман–Пайнтер [42]) и растворах (Праузниц с сотр. [43]) полимеров. Поэтому с большой долей вероятности можно утверждать, что такая форма кривой расслоения в смесях ПАСО–ПЭО обусловлена ассоциацией, вызванной специфическими взаимодействиями.

На наш взгляд, перестройка топологии при изменении ММ компонентов связана с изменением концентрации концевых гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей. Их вклад велик при низких ММ, когда их концентрация высока. При высоких ММ фазовое поведение определяется взаимодействием срединных звеньев. Роль ассоциации во влиянии ММ на ВКТС

также обсуждалась в работах [7–9] для смесей олигомер–полимер, а ассоциации концевых групп – в работе [15] для смесей олигомер–олигомер.

Третий экспериментальный факт – рост НКТС с увеличением ММ ПЭГ – до сих пор экспериментально не наблюдался и не имеет объяснения ни в одной из существующих теорий. Следует отметить, что в смесях с ВКТС наблюдали ее снижение с увеличением ММ [7–12], что также не объясняется ни одной из существующих теорий. По-видимому, он также связан с изменением концентрации концевых гидроксильных групп. Возможным механизмом перехода от совместимости к расслоению при уменьшении ММ ПЭГ и постоянной температуре (чуть выше температуры плавления) может служить образование длинных линейных и(или) разветвленных временных макромолекул из олигомеров преимущественно одного сорта из-за образования водородных связей (или сильноассоциированных диполей) между их концевыми группами или концевой и срединной группами. В результате эффективная ММ каждого компонента увеличивается, приводя к расслоению. При больших ММ фазовое поведение в основном определяется взаимодействием срединных звеньев разных компонентов, приводящим к улучшению совместимости.

Этот же механизм может быть ответственным за рост ВКТР (после первоначального ее понижения) при уменьшении ММ полярного компонента, обладающего гидроксильными группами [12]. Уменьшение ММ приводит к увеличению концентрации концевых групп и повышению вероятности образования цепных последовательностей, обладающих большей эффективной ММ, чем исходные олигомеры. В пользу этого механизма свидетельствует также сильное возрастание ВКТР в смесях ППГ–ПЭГ с гидроксильными концевыми группами [15] по отношению к тем же смесям с метоксильными концевыми группами [44, 45].

Увеличение эффективной длины цепей вследствие образования водородных связей в чистом ППГ с концевыми гидроксильными группами предлагалось для объяснения наблюдаемого релаксационного перехода [46]. Наличие водородных связей между концевыми группами в чистых расплавах ППГ и ПЭГ предложено для объяснения уменьшения плотности и энергии активации течения с ростом ММ в области до 1500 [47] и очень слабой зависимости удельного объема в области ММ более 2000 [48].

Явления, связанные с пересечением кривой точек помутнения с кривой стеклования, кратко обсуждали в работах [22–24].

Авторы благодарят И.П. Сторожука за представление фракционированных образцов ПАСО, синтезированных под его руководством в МХТИ

им. Д.И. Менделеева и А.Л. Изюмникова за предоставление данных анализа ГПХ компонентов, использованных в работе. Мы также благодарим Ю.К. Годовского за внимание и интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д. и Ньюмена С. Т. 1. М.: Мир, 1981.
2. *Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T.* Polymer-Polymer Miscibility. New York: Acad. Press, 1979.
3. Чалых А.Е., Сапожникова И.Н. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1827.
4. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
5. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Справочник. Киев: Наукова думка, 1987.
6. *Nishi T., Kwei T.K.* // Polymer. 1975. V. 16. № 4. P. 285.
7. Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Берлин А.А., Межиковский С.М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 4. С. 893.
8. Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 464.
9. Котова А.В., Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 460.
10. *Wolf B.A., Blaum G.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. V. 61. P. 251.
11. *Wolf B.A., Blaum G.* // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2591.
12. *Wolf B. A., Shuch W.* // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 6. S. 1801.
13. *Friday A., Cooper D.R., Booth C.* // Polymer. 1977. V. 18. № 2. P. 171.
14. *Allen G., Chai Z., Chong C.L., Higgins J.S., Tripathi J.* // Polymer. 1984. V. 25. № 2. P. 239.
15. Комаричева Л.И., Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1436.
16. Шибанов Ю.Д., Комаричева Л.И. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 8. С. 409.
17. *Koningsveld R., Kleintjens L.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. V. 61. P. 221.
18. *Djordjevic M.B., Porter R.S.* // Polym. Eng. and Sci. 1983. V. 23. № 12. P. 650.
19. *Hamada F., Fujisawa K., Nakajima A.* // Polym. J. 1973. V. 4. № 3. P. 316.
20. *Kyu T., Lim D.-S.* // J. Polym. Sci. C. 1989. V. 27. № 11. P. 421.
21. *Qian C., Mumby S.J., Eichinger B.E.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1655.
22. Шибанов Ю.Д., Раджабов Т.М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 281.
23. *Shibanov Yu.D., Godovsky Yu.K.* // Progr. Coll. Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 110.
24. *Shibanov Yu.D., Godovsky Yu.K.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 61.
25. *Koningsveld R., Staverman A.J.* // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. P. 349.
26. *Al-Sammerrai D., Nidawy N., Al-Yaseen K.* // Thermochim. Acta. 1988. V. 132. P. 245.
27. *Painter P.C., Graf J.F., Coleman M.M.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5630.
28. *Philippova O.E., Kuchanov S.I., Topchieva I.N., Kabanov V.A.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 8. P. 1628.
29. *Tanaka F., Ishida M., Matsuyama A.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5582.
30. *Sanchez I.C., Balazs A.C.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2325.
31. *Sanchez I.C., Lacombe R.H.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 21. P. 2352.
32. *Okada M., Nose T.* // Polymer J. 1981. V. 13. № 10. P. 939.
33. *Ten Brinke G., Karasz F.E.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 815.
34. *Zoller P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 157.
35. Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев: Наукова думка, 1984.
36. *Rodgers P.A., Paul D.R., Barlow J.W.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 14. P. 4101.
37. *Jain R.K., Simha R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 11. P. 1929.
38. *Booth C., Devoy C.J.* // Polymer. 1971. V. 12. № 5. P. 309.
39. *Walsh D.J., Singh V.B.* // Makromol. Chem. 1984. B. 185. № 9. S. 1979.
40. *Walsh D.J., Rostami S., Singh V.B.* // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 1. S. 145.
41. *Walsh D.J., Rostami S.* // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 418.
42. *Graf J.F., Coleman M.M., Painter P.C.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6710.
43. *Hu Y., Lambert S.M., Soane D.S., Prausnitz J.M.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 15. P. 4356.
44. *Allen G., Chai Z., Chong C.L., Higgins J.S., Tripathi J.* // Polymer. 1984. V. 25. № 2. P. 239.
45. *Higgins J.S., Carter A.J.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2197.
46. *Heinrich G., Alig I., Donth E.* // Polymer. 1988. V. 29. № 7. P. 1198.

The Topology of Phase Diagrams of the Polysulfone–Poly(ethylene Glycol)

T. M. Radzhabov and Yu. D. Shibanov

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The topology of phase diagrams of the mixtures of poly(arylene sulfoxide) with poly(ethylene glycol) was studied over a wide range of molecular masses of the polymers. The liquid–liquid demixing curves of low-molecular-mass polymers have the loop shape, the demixing curves of long-chain polymers are the curves with lower critical solution temperature. In the latter case, the demixing curve intersects the vitrification curve and is above the melting temperature. The demixing curves are strongly asymmetrical and critical compositions are but slightly dependent on molecular masses of the components. Both these facts and also the loop shape of the demixing diagram qualitatively agree with the predictions of Sanchez–Lacombe–Balasz theory for the mixtures of polymers with specific interactions. The changes in topology of demixing curves under variations of molecular masses are, apparently, related to the changes in concentration of terminal hydroxy groups capable of specific interactions.