

УДК 541.64:536.7

ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ¹

© 1998 г. А. Е. Чалых, О. В. Дементьева, В. К. Герасимов

Институт физической химии Российской академии наук

117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 13.11.97 г.

Принята в печать 25.11.97 г.

Методами точек помутнения и оптической интерференции построены диаграммы фазового состояния систем ПММА–олигоэтиленгликоли разных ММ. Установлено, что при ММ олигоэтиленгликолей от 100 до 1000 эти системы имеют верхние критические температуры растворения. По мере увеличения ММ олигомера критическая температура снижается и при ММ выше 1000 становится ниже температуры плавления олигоэтиленгликоля. Определены термодинамические параметры смешения компонентов и степень ассоциации молекул олигоэтиленгликоля в растворах. Показано, что снижение критической температуры с ростом ММ олигомера, ранее наблюдавшееся в системах ПС–олигоэтиленгликоль, ПИБ–олигоэтиленгликоль, обусловлено вкладом в параметр растворимости концевых групп олигомера. Частичная замена в олигоэтиленгликолях гидроксильных концевых групп на метильные снижает критическую температуру более чем на 100°C.

Приступая к исследованию взаимодиффузии в системе ПММА–ПЭГ, мы были убеждены, что данная система достаточно хорошо исследована с фазовой и термодинамической точек зрения [1–7]. Мы надеялись на основании литературных данных выбрать достаточно широкую область температур и составов вдали от критического состояния, чтобы получить информацию о температурной зависимости коэффициентов взаимодиффузии, оценить вклад концевых групп в трансляционную подвижность макромолекул, выявить специфику их рептационного движения в различных диффузионных средах, сопоставить данные разных методов исследования взаимодиффузии [8–10].

Однако уже предварительные исследования [11] показали, что для низкомолекулярных ПЭГ ($M < 1000$) наблюдаются хорошо воспроизведимые “аномалии” концентрационной и температурной зависимостей коэффициентов взаимодиффузии в области температур 90–140°C и составов 60–95 об. % олигоэтиленгликоля (ОЭГ). Эти аномалии свидетельствуют, согласно работе [12], о близости систем к ВКТС компонентов. Заметим, что полученные результаты оказались в противоречии с данными работы [10], где авторы описали традиционные концентрационные зависимости коэффициентов диффузии и в качестве специфики системы ПММА–ОЭГ указали лишь на откло-

нение температурных зависимостей коэффициента диффузии от аррениусовских.

В связи с этим представлялось необходимым провести детальное исследование фазовых равновесий систем ПММА–ПЭГ, уделив особое внимание олигомерным этиленгликолям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПММА, ОЭГ, этиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль и этилцеллозоль. Их молекулярно-массовые характеристики, а также температуры стеклования T_c и плавления $T_{\text{пл}}$ представлены в табл. 1. Молекулярно-массовые характеристики ПММА определяли методом ГПХ после его фракционирования.

Совместимость ПММА с ОЭГ исследовали методами оптической интерферометрии и точек помутнения [8]. В первом случае ПММА приводили в контакт с ОЭГ в плоском капилляре ячейки оптического диффузиометра ОДА-2 [13] при температуре $T \sim 150^\circ\text{C}$, которая выше ВКТС. После формирования диффузионной зоны достаточно большой протяженности (до 150 мкм) ячейку охлаждали до начала фазового распада со скоростью ~ 1 град/мин, а затем ступенчато (через 15–20°C), выдерживая при каждой температуре не менее 1 ч и регистрируя кинетику локального фазового распада в той или иной области концентрационного градиента. Состав существующих фаз в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33832).

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

Объекты	M_n	M_n/M_w	x^*	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$
ПММА	2×10^5	1.32	2000	119	—
Этиленгликоль	62	—	1	-123	-12
Триэтиленгликоль	150	—	3	-104	—
Тетраэтиленгликоль	194	—	4	-95	—
ПЭГ-400	400	—	9	-82	4
ПЭГ-600	600	—	14	-81	19
ПЭГ-1000	1000	—	24	—	41
ПЭГ-4000	4000	1.05	96	—	63
Этилцеллозольв	90	—	1	—	—

* Степень полимеризации.

этих экспериментах определяли по устанавливающимся на фазовой границе раздела скачкам концентраций. Особое внимание уделяли экспериментальному доказательству равновесности составов существующих фаз. С этой целью все измерения проводили на одних и тех же системах в режимах подъема и понижения температуры, варьируя скорости охлаждения и нагревания.

На отдельных системах в области купола бинодалей фигуративные точки фазового перехода определяли методом точек помутнения. Смешение компонентов системы в этом случае проводили в вискозиметре Гепплера при температурах

120–140°C. Затем растворы загружали в стеклянные ячейки. Оптическую плотность растворов определяли на микрофотометре MF-4 в режиме сканирования по температуре. Измерения проводили при подъеме и при понижении температуры. Скорость изменения температуры подбирали таким образом (от 0.2 до 5 град/мин), чтобы воспроизводились не только характерные точки фазового распада, но и кинетические кривые изменения мутности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные нами диаграммы фазового состояния систем ОЭГ–ПММА. В табл. 2 приведены некоторые характеристики критического состояния этих систем. Видно, что экспериментальные точки бинодалей, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой и дополняют друг друга. Построенные диаграммы состояний характерны для систем с ВКТС. Бинодали асимметричны. Критические точки систем, положение которых определяли по пересечению прямолинейного диаметра с куполом бинодали, расположены в области разбавленных растворов ПММА в ОЭГ, т.е. при высоких значениях объемной доли ОЭГ φ_1 ; здесь и ниже индексами “1” и “2” обозначены ОЭГ и ПММА соответственно.

Анализ полученных данных показал, что на характер фазового равновесия систем ПММА–ОЭГ влияют прежде всего ММ и природа концевых групп олигомера. На рис. 2, 3 представлены зависимости ВКТС от степени полимеризации ОЭГ x_1 и изотермическое сечение фазовых диаграмм. Как видно, с увеличением молекулярной массы

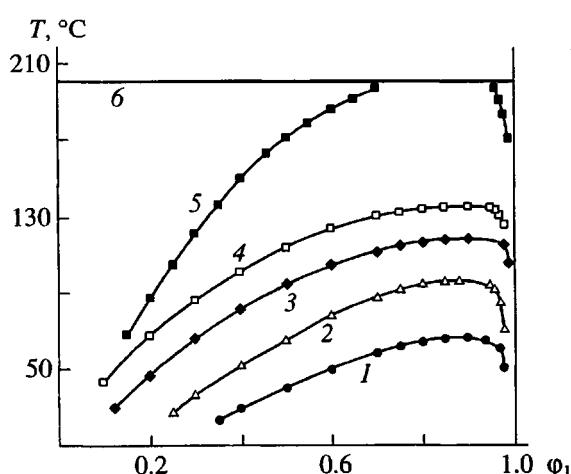


Рис. 1. Диаграммы фазового состояния систем ПММА–ОЭГ (φ_1 – объемная доля ОЭГ). 1 – ПЭГ-600, 2 – ПЭГ-400, 3 – тетраэтиленгликоль, 4 – триэтиленгликоль, 5 – этиленгликоль, 6 – температура деструкции ПММА. $T_1 = 200^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Параметры критического состояния систем ПММА–ОЭГ

ОЭГ	ВКТС _{эксп} , °C	ВКТС _{расчет} , °C	(ϕ_1, kp) _{эксп}	(ϕ_1, kp) _{расчет}	χ_{kp}	N
Этиленгликоль	—	203.7	—	0.9781	0.5226	—
Триэтиленгликоль	134	137.17	0.91	0.9627	0.17983	5
Тетраэтиленгликоль	117	117.57	0.905	0.9572	0.13643	5
ПЭГ-400	94	94.14	0.893	0.9371	0.06326	3
ПЭГ-600	64	65.88	0.89	0.9228	0.04194	1
Этилцеллозольв	39	40.25	0.915	0.9781	0.5226	—

ОЭГ критическая температура снижается, составы сосуществующих фаз сближаются, а размер зоны гетерогенного состояния уменьшается. При этом состав раствора в критической точке $\phi_{1, kp}$ сдвигается в область более концентрированных растворов.

Особо следует отметить, что при $M > 1000$ ВКТС становится ниже температуры плавления ОЭГ [14]. Поскольку мы не обнаружили какие бы то ни было признаки аморфного расслоения для ПЭГ ($10^3 < M < 4 \times 10^4$) при $T \geq T_{pl}$, можно утверждать, что для этих систем имеет место лишь один тип фазовых равновесий – кристаллический [1–7].

Таким образом, если системы ПММА–ОЭГ по классификации Папкова [15] можно относить к системам пятого типа ($\text{ВКТС} > T_{pl}$), то системы ПММА–ПЭГ и ПММА–ПЭО следует относить к системам второго типа, для которых $\text{ВКТС} < T_{pl}$.

В работах [5, 6] было высказано предположение о том, что системы ПЭГ–ПММА следует рассматривать как ассоциированные растворы. При этом ассоциаты, согласно данным ИК-спектроскопии [3, 16], образуются за счет специфических взаимодействий концевых гидроксильных групп молекул ПЭГ с эфирным кислородом ПММА.

Прямыми экспериментальными доказательством влияния концевых групп ОЭГ на характер фазового равновесия систем ПММА–ОЭГ являются данные, представленные на рис. 4. Здесь показаны диаграммы фазового состояния систем ПММА–триэтиленгликоль и ПММА–этиловый эфир этиленгликоля. Видно, что замена одной концевой гидроксильной группы на этильный радикал, а точнее замещение $-\text{OH}$ на $-\text{H}$, приводит к смещению ВКТС в область низких температур более чем на 100°C. При этом $\phi_{1, kp}$ несколько увеличивается. Это означает, что либо специфические взаимодействия концевых гидроксильных групп и эфирного кислорода не являются “актив-

ными” с точки зрения фазового равновесия, либо имеет место самоассоциация гидроксильных групп ОЭГ. Последнее, очевидно, должно проявляться в значениях критической концентрации.

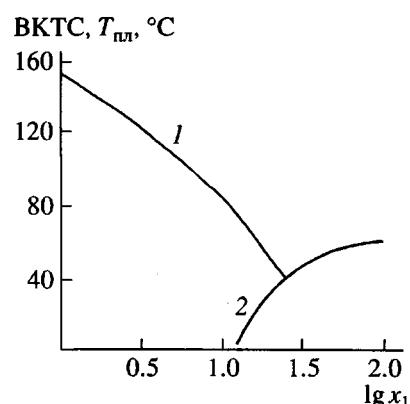


Рис. 2. Зависимость ВКТС в системе ПММА–ОЭГ (1) и температуры плавления ОЭГ (2) от степени полимеризации ОЭГ.

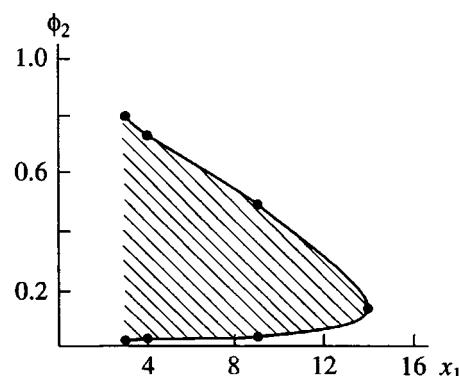


Рис. 3. Зависимость пределов совместимости систем ПММА–ОЭГ от степени полимеризации ОЭГ при 66°C (изотермическое сечение диаграмм фазового состояния). ϕ_2 – объемная доля ПММА. Заштрихована область гетерогенного состояния системы.

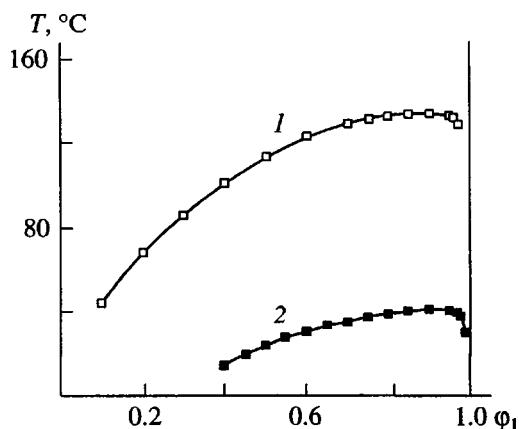


Рис. 4. Диаграммы фазового состояния систем ПММА–триэтиленгликоль (1) и ПММА–этилцеллозоль (2).

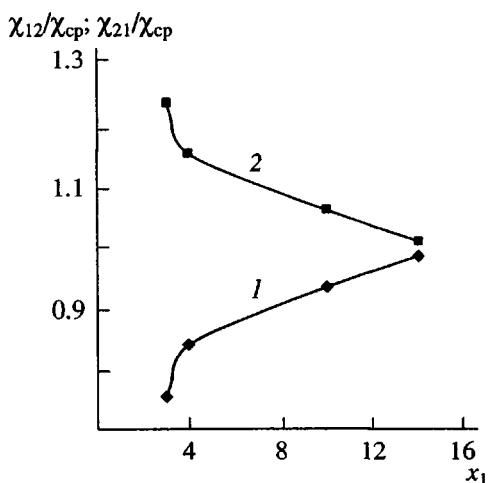


Рис. 5. Зависимости приведенных параметров Хаггинса χ_{12}/χ_{cp} (1) и χ_{21}/χ_{cp} (2) ($\chi_{cp} = \frac{\chi_{12} + \chi_{21}}{2}$) от степени полимеризации ОЭГ при 60°C .

Как видно из табл. 2, объемные доли ОЭГ в критических точках, найденные экспериментально ($\phi_{1, kp}$)_{эксп} и рассчитанные по уравнению [17]

$$(\phi_{1, kp})_{\text{расчет}} = \frac{\sqrt{x_2}}{\sqrt{x_2} + \sqrt{x_1}} \quad (1)$$

(x_1 и x_2 – степени полимеризации ОЭГ и ПММА соответственно), удовлетворительно согласуются между собой. Однако $(\phi_{1, kp})_{\text{расчет}}$, как правило, несколько выше $(\phi_{1, kp})_{\text{эксп}}$. С ростом молекулярной массы ОЭГ это различие уменьшается, и при $M \geq 10^3$ $(\phi_{1, kp})_{\text{расчет}} = (\phi_{1, kp})_{\text{эксп}}$.

Из значений $(\phi_{1, kp})_{\text{эксп}}$ и x_2 были определены по уравнению (1) эффективные степени полимеризации ОЭГ (x_1)_{эфф} и степень ассоциации $N = \frac{(x_1)_{\text{эфф}}}{x_1}$ молекул олигомеров в растворах ПММА в ОЭГ. Найденные величины N представлены в табл. 2. Видно, что для первых членов гомологического ряда $N \sim 5$. С ростом молекулярной массы ОЭГ степень ассоциации N снижается и при $M \geq 800$ близка к единице. Этот факт свидетельствует о том, что при низких степенях полимеризации ОЭГ существенный вклад в надмолекулярную структуру бинарных смесей вносят ассоциаты молекул ОЭГ–ОЭГ, возникающие за счет взаимодействия концевых гидроксильных групп ПЭГ. С повышением молекулярной массы ОЭГ вклад взаимодействий ОЭГ–ОЭГ снижается и в системе превалируют преимущественно взаимодействия типа ОЭГ–ПММА.

Анализ фазового равновесия систем ПММА–ОЭГ мы проводили в рамках теории Флори–Хаггинса. Использование теории "решеточной жидкости" Санчеса–Лакомба при описании термодинамики смесей ПЭГ–ПММА привело авторов [5, 6] к заключению, что для этой системы следует ожидать появления НКТС при $T \gg T_{\text{пл}}$. Вновь отметим, что нами не обнаружено каких бы то ни было признаков аморфного расслоения для исследованных в работах [5, 6] ПЭГ ($10^3 < M < 2 \times 10^4$) при $T \gg T_{\text{пл}}$.

Параметры взаимодействия Флори–Хаггинса χ рассчитывали, используя выражения Аллена для химических потенциалов компонентов в существующих фазах

$$\begin{aligned} \ln \phi'_1 + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) \phi'_2 + x_1 \chi_{12} (\phi'_2)^2 = \\ = \ln \phi''_1 + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) \phi''_2 + x_1 \chi_{12} (\phi''_2)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \phi'_2 + \left(1 - \frac{x_2}{x_1}\right) \phi'_1 + x_2 \chi_{21} (\phi'_1)^2 = \\ = \ln \phi''_2 + \left(1 - \frac{x_2}{x_1}\right) \phi''_1 + x_2 \chi_{21} (\phi''_1)^2 \end{aligned}$$

Здесь ϕ'_1 , ϕ''_1 , $\phi'_2 = (1 - \phi'_1)$, $\phi''_2 = (1 - \phi''_1)$ – объемные доли ПЭГ и ПММА в существующих фазах; x_1 , x_2 – степени полимеризации ПЭГ и ПММА. Очевидно, что если $\chi_{12} = \chi_{21}$, то $\chi = \text{const}$. Если же $\chi_{12} \neq \chi_{21}$, то $\chi \neq \text{const}$, т.е. параметр взаимодействия зависит от концентрации.

Результаты расчетов представлены на рис. 5. Видно, что для систем ОЭГ–ПММА χ зависит от

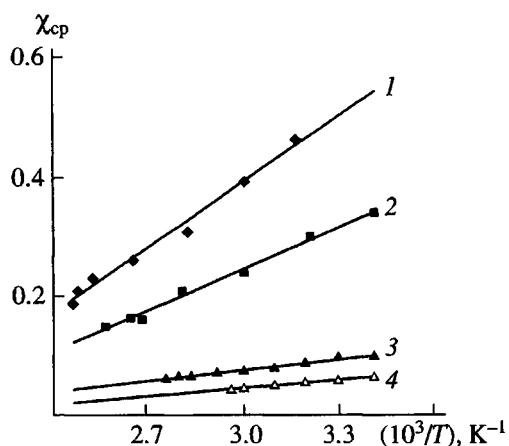


Рис. 6. Температурные зависимости параметра взаимодействия $\chi_{cp} = \frac{\chi_{12} + \chi_{21}}{2}$ в системах ПММА–ОЭГ: 1 – триэтиленгликоль, 2 – тетраэтиленгликоль, 3 – ПЭГ-400, 4 – ПЭГ-600.

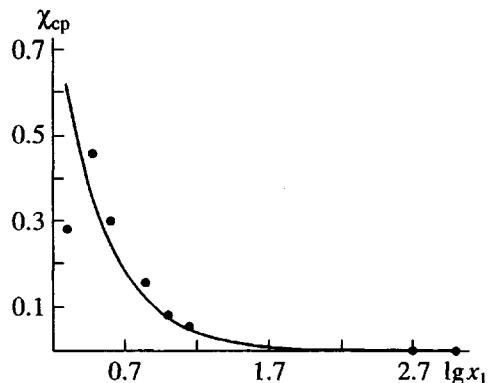


Рис. 7. Зависимость параметра взаимодействия Флори–Хаггинса от степени полимеризации ОЭГ при 40°C для систем ПММА–ОЭГ.

концентраций компонентов. Наиболее ярко зависимость проявляется для первых членов гомологического ряда ПЭГ. С увеличением молекулярной массы ОЭГ концентрационная зависимость параметра взаимодействия постепенно вырождается и при $M > 1000$ $\chi = \text{const}$.

Зависимости χ от обратной температуры представлены на рис. 6. Все они линейны. Угол наклона прямых, характеризующий в первом приближении энталпийный вклад в энергию взаимодействия ОЭГ–ПММА, закономерно уменьшается с увеличением молекулярной массы ОЭГ. По мере приближения к ВКТС $\chi_{12} \rightarrow \chi_{21}$, а в критической точке $\chi_{12} = \chi_{21} = \chi_{kp}$, где $\chi_{kp} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{x_1}} + \frac{1}{\sqrt{x_2}} \right]^2$ [17].

Значения ВКТС, оцененные по температурным

зависимостям χ как температуры, соответствующие χ_{kp} , хорошо согласуются с результатами прямых экспериментальных измерений (табл. 2).

В заключение следует отметить, что $\chi_{cp} = (\chi_{12} + \chi_{21})/2 \rightarrow 0$ при $x_1 \rightarrow \infty$, оставаясь положительным (рис. 7). В то же время хорошо известно, что параметр взаимодействия ПЭГ–ПММА, полученный расчетным путем из депрессии температур плавления ПЭГ в ПММА, изменяется от -0.013 до -2.5 [1, 5, 6]. Это расхождение, очевидно, требует дополнительного теоретического и экспериментального анализа, что и предполагается сделать в последующих работах. Заметим, что система ПММА–ПЭГ с этой точки зрения не является исключением из общего правила. Она скорее дополняет общую тенденцию, наблюдающуюся в полимерных системах, – принципиальное различие в значениях параметров растворимости, найденных из данных по аморфному расслоению и данных по кристаллическому равновесию для одних и тех же систем. Следует добавить, что в одной из последних работ Тагер с сотр. [7] для высокомолекулярных систем ПЭО–ПММА получена диаграмма с $\text{BKT} > T_{\text{пл}}$, а в работах [16, 17] предполагается частичная совместимость ПЭО и ПММА в расплаве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martuselli E., Demma G.B. // Polymer Blend / Ed. by Martuselli E., Palumbo R., Kryszewski M. New York; London, 1980. P. 101.
2. Calacorra E., Cortazar M., Guzman G.M. // Polym. Commun. 1983. V. 24. № 7. P. 211.
3. Li X., Hsu S.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 7. P. 1331.
4. Myrakami Y. // Polym. J. 1988. V. 20. № 7. P. 549.
5. Привалко В.П., Липатов Ю.С., Петренко К.Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2062.
6. Privalko V.P., Petrenko K.D., Lipatov Yu.S. // Polymer. 1990. V. 31. № 7. P. 1277.
7. Бурдин А.А., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 850.
8. Малкин А.Я., Чальых А.Е. Вязкость и диффузия полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
9. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткулин Н.Ф. Садомодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
10. Wang C.H., Zhang X.Q. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 5. P. 3160.
11. Чальых А.Е., Дементьев О.В. // Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Изд-во Марийского гос. техн. ун-та, 1996. Т. 1. С. 18.

12. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
13. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов Вс.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. М., 1996. 36 с. (Препринт ИФХ РАН 3д-96).
14. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Гарбар Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
15. Панков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
16. Липатов Ю.С., Семенович Г.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48. № 4. С. 608.
17. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.

Phase Diagrams of Poly(methyl metacrylate)–Poly(ethylene glycol) System

A. E. Chalykh, O. V. Dement'eva, and V. K. Gerasimov

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract—Phase diagrams of systems containing PMMA and oligo(ethylene glycol)s of different molecular masses were obtained by the methods of cloud points and optical interferometry. The systems containing oligo(ethylene glycol)s with molecular masses from 100 to 1000 exhibit the upper critical solution temperatures, which decrease as the molecular mass of the oligomer increases and become lower than the melting points of oligo(ethylene glycol)s, whose molecular masses are higher than 1000. The thermodynamic parameters of the component mixing and the degree of association of the oligo(ethylene glycol) molecules in solutions were determined. It was shown that a lowering of the critical temperature with an increasing molecular mass of oligomer, previously observed for PS–oligo(ethylene glycol) and PIB–oligo(ethylene glycol) systems, takes place because of the contribution from the oligomer end groups to the solubility parameter. When the end hydroxyl groups in oligo(ethylene glycol)s are partially replaced by methyl groups, the critical temperature is decreased by more than 100°C.