

УДК 541.64:539.3:536.7

ВЛИЯНИЕ СДВИГОВОГО ПОЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ГЛИЦЕРИН–ВОДА

© 1999 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 24.02.98 г.

Принята в печать 27.10.98 г.

Изучены фазовые переходы в системе ПЭГ–глицерин–вода в статических условиях и при наложении сдвигового поля. Обнаружено, что деформирование приводит к повышению температур кристаллического фазового разделения растворов ПЭГ. С привлечением теории Флори–Хаггинса рассчитаны концентрационные зависимости параметра взаимодействия между компонентами и вторые вироильные коэффициенты систем полимер–смешанный растворитель, возмущенных механическим полем.

Для передачи механической энергии широко применяются гидравлические жидкости (индустриальные и турбинные масла), а также растворы полимеров, например, система ПЭГ–глицерин–вода [1]. Необходимым условием эксплуатации гидравлических систем является их устойчивость к фазовым переходам как в статических условиях, так и в режиме течения. Фазовое равновесие системы ПЭГ–глицерин–вода в статических условиях изучено в работах [2–4], в которых было показано, что в этой системе происходит кристаллическое разделение фаз при охлаждении и жидкостное расслаивание при нагревании. В работе [4] было обнаружено также, что внешнее механическое поле (деформация сдвига) приводит к повышению температуры кристаллизации ПЭГ, свидетельствующему об ухудшении термодинамического взаимодействия полимера с растворителем. Однако количественные значения параметров термодинамического средства полимер–растворитель в системах, подвергнутых механическому воздействию, малочисленны [5, 6], а для системы ПЭГ–глицерин–вода отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение фазовых переходов и расчет термодинамических параметров взаимодействия (параметра Флори–Хаггинса, вторых вироильных коэффициентов) для системы ПЭГ–глицерин–вода в статических условиях и при наложении сдвигового поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали два образца кристаллического ПЭГ с $M_n = 1.8 \times 10^3$ (ПЭГ-1) и с $M_w = 3.3 \times 10^4$ (ПЭГ-2) [4]. Использовали бидистиллированную воду и глицерин квалификации ч. Растворы ПЭГ готовили при 333 К. Температуры фазового разделения $T_{\text{ф.р.}}$ определяли методом Алексеева, охлаждая и нагревая прозрачные растворы со скоростью 10 град/ч до помутнения [7]. Величины $T_{\text{ф.р.}}$ в сдвиговом поле определяли по методике [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены пограничные кривые системы ПЭГ–смешанный растворитель в статических условиях. При охлаждении растворов наблюдается кристаллическое разделение, фаз. С увеличением молекулярной массы ПЭГ пограничная кривая смещается в область более высоких температур.

Добавление воды к ПЭГ вызывает резкое снижение температуры кристаллизации полимера, что типично для растворов полимеров в хороших растворителях [9]. При нагревании водных растворов ПЭГ-2 происходит жидкостное расслаивание, т.е. эта система обладает НКТР, равной 383 К, что согласуется с литературными данными [10–12]. Для системы ПЭГ-1 жидкостного расслаивания не наблюдали до 473 К. Это связано с тем, что с уменьшением ММ полимера НКТР смещается в область более высоких температур.

Добавление глицерина к водным растворам ПЭГ вызывает повышение температур кристаллического разделения фаз и понижение НКТР (рис. 1), что свидетельствует о плохом взаимодействии глицерина с полимером. Действительно, ПЭГ не растворяется в глицерине в исследованном диапазоне температур (273–474 К).

Разная растворимость ПЭГ в глицерине и воде связана, как указывается в работе [13], с различием структуры этих жидкостей. Молекулы воды, и глицерина могут образовывать водородные связи с эфирным кислородом и концевыми группами ОН макромолекул [14, 15]. Поэтому лучшая растворимость ПЭГ в воде обусловлена, вероятно, совпадением некоторых структурных параметров воды и цепи полимера. Вода является структурированной жидкостью [16, 17]: каждый атом кислорода в воде окружен четырьмя атомами кислорода соседних молекул, расстояния между которыми составляют 2.85 и 4.7 Å при 298 К. Макромолекулы ПЭГ могут принимать конформации, для которых расстояния между ближайшими атомами кислорода цепи равны 2.88 и 4.7 Å [13].

На рис. 2 приведены пограничные кривые для растворов двух образцов ПЭГ в смешанных растворителях глицерин–вода в статических условиях и в режиме сдвигового деформирования. Видно, что наложение механического поля приводит к повышению температур кристаллизации ПЭГ. Можно предположить, что повышение $T_{\text{ф.р.}}$ обусловлено ориентацией макромолекул при течении, приводящей к увеличению межцепного взаимодействия, что в итоге способствует образованию зародышей новой фазы [18–20]. Ориентация цепей вызывает уменьшение конформационной энтропии на величину $\Delta S_{\text{оп}}$ и повышение $T_{\text{пл}}$ полимера.

Величину $\Delta S_{\text{оп}}$ рассчитывали с помощью уравнения [21]

$$\Delta S_{\text{оп}} = \Delta S_{\text{пл}} / (1 + T_{\text{пл}} / \Delta T),$$

где $\Delta T = T_{\text{ф.р.}(\text{р})} - T_{\text{ф.р.}(\text{ст})}$ – разность между $T_{\text{ф.р.}}$ в динамических и статических условиях. Это уравнение можно переписать следующим образом [5, 8]:

$$\Delta S_{\text{оп}} = \Delta S_{\text{кр}} / (1 + T_{\text{ф.р.}(\text{ст})} / \Delta T)$$

При расчетах использовали значение $\Delta S_{\text{пл}} = \Delta S_{\text{кр}} = 26$ Дж/моль К [9] ($\Delta S_{\text{кр}}$ – энтропия кристаллизации полимера). Рассчитанные значения $\Delta S_{\text{оп}}$, приведенные на рис. 3, по порядку величины совпадают с величинами $\Delta S_{\text{оп}}$, определенными для систем ПА-6–капролактам [22] и ПЭ–ксилол [5].

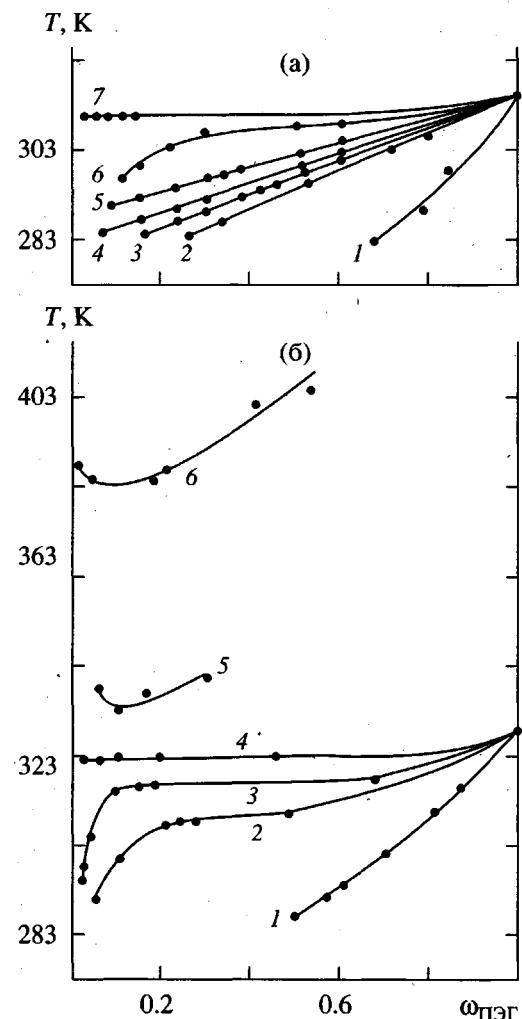


Рис. 1. Концентрационные зависимости $T_{\text{ф.р.}}$ растворов ПЭГ-1 (а) и ПЭГ-2 (б) в смешанном растворителе глицерин : вода. а – 0 : 100 (1), 65 : 35 (2), 75 : 25 (3), 85 : 15 (4), 90 : 10 (5), 95 : 5 (6) и 100 : 0 мас. ч. (7). б – 0 : 100 (1, 6), 65 : 35 (2), 80 : 20 (3, 5) и 90 : 10 мас. ч. (4).

Видно, что зависимость $\Delta S_{\text{оп}}$ от $\omega_{\text{ПЭГ}}$ описывается кривой с максимумом. С увеличением ММ полимера максимум сдвигается в область более разбавленных растворов. Экстремальная концентрационная зависимость $\Delta S_{\text{оп}}$ свидетельствует об экстремальной зависимости степени ориентации макромолекул при течении. В разбавленных растворах при повышении концентрации полимера происходит более сильная ориентация цепей в механическом поле. Вероятно, это связано с образованием флюктуационной сетки зацеплений, которая приводит к увеличению межцепного взаимодействия, но еще не препятствует процессам ориентации при течении. В концентрированных растворах возрастает частота сетки, которая

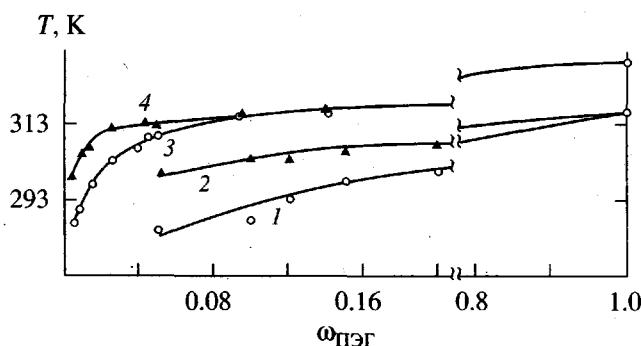


Рис. 2. Пограничные кривые систем ПЭГ-1 – глицерин : вода (90 : 10) (1, 2) и ПЭГ-2 – глицерин : вода (80 : 20) (3, 4), определенные в статических (1, 3) и динамических (2, 4) условиях. $\dot{\gamma} = 248 \text{ с}^{-1}$.

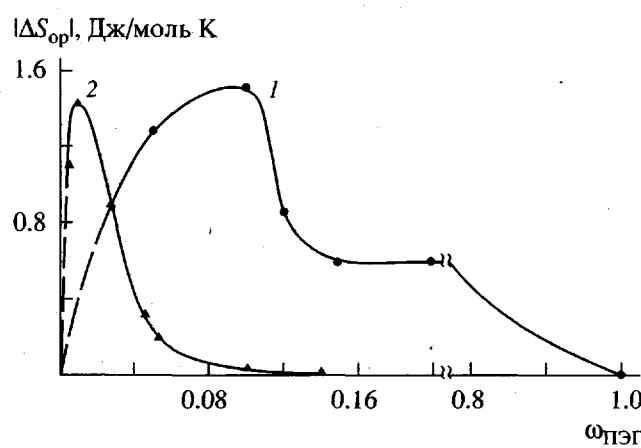


Рис. 3. Концентрационные зависимости $|\Delta S_{\text{оп}}|$ для систем ПЭГ-1 – глицерин : вода (90 : 10) (1) и ПЭГ-2 – глицерин : вода (80 : 20) (2). $\dot{\gamma} = 248 \text{ с}^{-1}$.

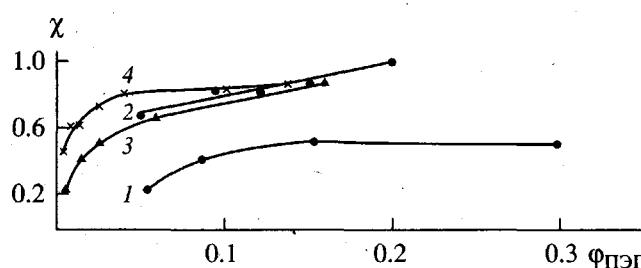


Рис. 4. Концентрационные зависимости χ для систем ПЭГ-1 – глицерин : вода (90 : 10) (1, 2) и ПЭГ-2 – глицерин : вода (80 : 20) (3, 4) в статических условиях (1, 2) и при наложении сдвигового поля с $\dot{\gamma} = 248 \text{ с}^{-1}$ (3, 4).

начинает препятствовать ориентации макромолекул. Это вызывает уменьшение $\Delta S_{\text{оп}}$.

Для расчета параметра взаимодействия между компонентами χ использовали уравнение

Флори–Хаггинса [9]

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\circ}} = \frac{R \bar{V}_2}{\Delta H_2 \bar{V}_1} [(1 - \Phi_2) - \chi(1 - \Phi_2)^2], \quad (1)$$

где R – газовая постоянная; \bar{V}_1 и \bar{V}_2 – парциальные мольные объемы растворителя и звеньев цепи ПЭГ; $\Delta H_2 = 8650 \text{ Дж/моль}$ [9] – теплота плавления ПЭГ в расчете на 1 моль звеньев; $T_{\text{пл}}^{\circ}$ и $T_{\text{пл}}$ – температуры плавления чистого полимера и полимера в контакте с растворителем; Φ_2 – объемная доля полимера. Для расчета Φ_2 использовали такие значения плотностей компонентов: $d_2 = 1.24 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ [23], $d(\text{H}_2\text{O}) = 0.995 \times 10^3$ [24], $d(\text{глицерин}) = 1.261 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ для 298 К [24]. Плотность смешанного растворителя d находили по соотношению

$$1/d = \omega(\text{H}_2\text{O})/d(\text{H}_2\text{O}) + \omega(\text{глицерин})/d(\text{глицерин}),$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента растворителя. Мольный объем смешанного растворителя V рассчитывали по уравнению

$$V = V(\text{H}_2\text{O}) \times \omega(\text{H}_2\text{O}) + V(\text{глицерин}) \times \omega(\text{глицерин}),$$

где V_i – мольные объемы компонентов растворителя. Можно предположить, что для процесса кристаллизации из раствора уравнение (1) также справедливо, и тогда его можно записать в виде [5, 6]

$$\frac{1}{T_{\Phi, \text{р}}} - \frac{1}{T_{\Phi, \text{р}}^{\circ}} = \frac{R \bar{V}_2}{\Delta H_2 \bar{V}_1} [(1 - \Phi_2) - \chi(1 - \Phi_2)^2]$$

Рассчитанные концентрационные зависимости χ для растворов ПЭГ разных ММ в статических условиях и в сдвиговом поле приведены на рис. 4. Видно, что с повышением концентрации полимера величина χ возрастает. Это свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами. Наложение механического поля также приводит к увеличению χ , что свидетельствует об ухудшении взаимодействия полимера с растворителем.

Рассчитанные значения χ использовали для оценки величины второго вироального коэффициента A_2 с помощью уравнения [25]

$$A_2 = d(0.5 - \chi)/M d_2^2,$$

где M – ММ смешанного растворителя. По полученным значениям χ нескольких разбавленных растворов ПЭГ рассчитывали ряд значений A_2 и

Значения A_2 для системы ПЭГ–смешанный растворитель (глицерин–вода) в статических и динамических условиях

Содержание глицерина в смешанном растворителе, мас. %	Значения $A_2 \times 10^3 \text{ м}^3 \text{ моль/кг}^2 (\pm 1)$	
	ПЭГ-1	ПЭГ-2
100	-3	-
95	1	-
90	2 ($\dot{\gamma} = 0$), -2 ($\dot{\gamma} = 248 \text{ с}^{-1}$)	-3
80	-	2 ($\dot{\gamma} = 0$), 0 ($\dot{\gamma} = 248 \text{ с}^{-1}$)
75	4	-
65	-	5

Примечание. $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

экстраполяцией к $\omega_{\text{ПЭГ}} \rightarrow 0$ находили величины A_2 , отвечающие бесконечно разбавленным растворам. По порядку величины рассчитанные A_2 , представленные в таблице, хорошо согласуются с данными о вторых вириальных коэффициентах растворов полипропиленгликолей близких ММ [26, 27], определенных методом светорассеяния.

Из таблицы следует, что уменьшение содержания глицерина в смешанном растворителе приводит к улучшению термодинамического качества растворителя: знак A_2 меняется с отрицательного на положительный. При одинаковом соотношении глицерин : вода смешанного растворителя (например, 90 : 10 мас. ч) для растворов более высокомолекулярного полимера величина A_2 меньше, что согласуется с общепринятыми представлениями [25]. Из таблицы также видно, что кристаллическое разделение фаз в растворах ПЭГ происходит как при отрицательных, так и при положительных значениях A_2 . Это, вероятно, связано с тем, что процессы кристаллического и жидкостного разделения фаз протекают при различных термодинамических условиях. Для систем с жидкостным расслаиванием при приближении системы к бинодали A_2 уменьшается, и расслаивание наступает всегда при $A_2 < 0$. Кристаллическое разделение фаз или гелеобразование с последующей кристаллизацией может наблюдаться при $A_2 > 0$ [6, 28–30]. При этом A_2 может не изменяться при приближении системы к кривой ликвидуса. Наличие хорошего термодинамического средства полимера к растворителю может быть необходимым

условием гелеобразования с последующей кристаллизацией полимера. Наложение механического поля приводит к ухудшению качества растворителя. Величина A_2 становится отрицательной для растворов ПЭГ-1 и принимает нулевое значение для растворов ПЭГ-2, что согласуется с фазовыми диаграммами этих систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости / Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1979.
- Лопырев В.А., Шаглаева Н.С., Тагер А.А., Коган Б.П., Гельман А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 503.
- Вишков С.А., Русинова Е.В., Балашова М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 847.
- Вишков С.А., Балашова М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 689.
- Вишков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
- Русинова Е.В., Вишков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1611.
- Вишков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991.
- Вишков С.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.
- Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1980.
- Несторов А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
- Bailey F.B.K.jr., Koloske J.V. Poly(ethylene oxide). New York: Acad. Press, 1976.
- Вишков С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 603.
- Kjellander R., Florian E.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 71. № 10. P. 2055.
- Макогон Б.П., Бондаренко Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 563.
- Daoust H., St.-Cur D. // Macromolecules. 1964. V. 17. № 4. P. 596.
- Самойлов О.Н. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957.
- Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.
- Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
- Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.

20. Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1988. Т. 67. № 3. С. 261.
21. Yeh G.S.J. // J. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 1. P. 298.
22. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
23. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
24. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. М.: Химия, 1971.
25. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
26. Вшивков С.А., Тагер А.А., Гайфулина Н.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 25.
27. Вшивков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2601.
28. Вшивков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993. -
29. Вшивков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1104.
30. Тагер А.А., Вшивков С.А., Андреева В.М., Тарасова Р.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 592.

The Effect of Shear Field on the Thermodynamic Parameters of a Poly(ethylene glycol)-Glycerol-Water System

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract—The phase transitions in a poly(ethylene glycol) (PEG)—glycerol—water system were studied under static conditions and on exposure to a shear field. It was discovered that deformation results in an increase in the temperature of the phase separation of the PEG solutions. The concentration dependences of the interaction parameter of components and the second virial coefficients of the polymer-mixed solvent systems distorted by the mechanical field were calculated in terms of the Flory-Huggins theory.