

УДК 541.64:536.7:532.7

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ И НОНИЛАКРИЛАТА¹

© 2001 г. Ю. М. Михайлов, Л. В. Ганина, Н. В. Шапаева, Н. В. Чуканов,
С. И. Возчикова, В. С. Смирнов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 23.12.1999 г.

Принята в печать 31.08.2000 г.

Методами микроинтерференции и светорассеяния исследовано фазовое равновесие в области аморфного расслоения в системах нонилакрилат–ПЭГ. Показано, что все полученные диаграммы фазового состояния имеют верхнюю критическую температуру и удовлетворительно описываются при помощи теории Флори–Хаггинса. Зависимость верхней критической температуры растворения от ММ проходит через минимум в области значений $M_n = 1000–2000$, что объясняется особенностями межмолекулярных взаимодействий в ПЭГ, обусловленных водородными связями с участием эфирных атомов кислорода цепи и концевых групп ОН, концентрация которых в системе меняется с ростом ММ.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование термодинамических свойств растворов полимеров и процессов массопереноса является одной из приоритетных задач физикохимии растворов полимеров [1–4]. Проблема влияния ММ, ММР, функциональности полимеров на фазовое равновесие компонентов неоднократно рассматривалась. Значительная часть полученных результатов отражена в работах [1–6]. Тем не менее сведения о влиянии ММ (M_n), особенно с учетом экспериментальных данных о межмолекулярных взаимодействиях в системах, на положение критических точек диаграмм фазового состояния и другие термодинамические свойства растворов сохраняет значительный научный и практический интерес. Это обусловлено тем, что большинство экспериментальных работ выполнено на объектах с широким ММР. Кроме того, практически отсутствует совместный анализ экспериментальных данных о межмолекулярных взаимодействиях в полимерных матрицах и фазовом равновесии в растворах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 358-96).

В настоящей работе исследовано фазовое равновесие в системах ПЭГ–нонилакрилат. Выбор ПЭГ в качестве объекта исследования обусловлен в первую очередь предельно узким ММР и широким диапазоном изменения M_n . Кроме того, варьирование молекулярной массой ПЭГ, имеющих концевые гидроксильные группы, приводит к изменению их концентрации, что позволяет оценить влияние специфических взаимодействий на обсуждаемые свойства растворов. Смеси различных полимеров с ПЭГ уже изучали в ряде работ [7–9]. Отметим, что в этих работах ПЭГ выступали, условно говоря, в качестве растворителей, поскольку M_n использованных полимеров были многократно выше. В отличие от указанных работ в настоящей работе ПЭГ служили полимерной матрицей. Кроме того, в работах [7, 8] был использован менее представительный ряд ПЭГ, а в работе [9] природа систем ПММА–ПЭГ оказалась такова, что аморфное расслоение было изучено лишь в нескольких системах, притом в ограниченном диапазоне молекулярных масс ПЭГ (до $M_n \sim 1000$). Выше указанных значений M_n имело место кристаллическое расслоение.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики и температуры плавления изученных ПЭГ

Образец	$T_{\text{пп.}}, ^\circ\text{C}$	M_n	M_w/M_n
Индивидуальные ПЭГ			
ПЭГ-1	67	40000	<1.1
ПЭГ-2	64	20000	<1.1
ПЭГ-3	60	15000	<1.1
ПЭГ-4	59	6000	<1.1
ПЭГ-5	54	4000	<1.1
ПЭГ-6	50	3000	<1.1
ПЭГ-7	46	2000	<1.1
ПЭГ-8	33	1000	<1.1
ПЭГ-9	—	400	<1.1
Смеси ПЭГ			
ПЭГ-10 (80% ПЭГ-1 + 20% ПЭГ-7)	61	8300	3.9
ПЭГ-11 (70% ПЭГ-1 + 30% ПЭГ-7)	59	6000	4.8
ПЭГ-12 (60% ПЭГ-1 + 40% ПЭГ-7)	57	4650	5.3
ПЭГ-13 (10% ПЭГ-1 + 90% ПЭГ-7)	48	2210	2.6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили олигомерные ПЭГ с $400 < M_n < 40000$ с узким ММР, не выше чем 1.1. Для изучения влияния ММР использовали смеси монодисперсных олигомеров. Сведения об основных физико-химических характеристиках исследованных ПЭГ представлены в табл. 1. Олигомеры перед использованием выдерживали в экскаторе над силикагелем. Содержание влаги в них оценивали при помощи метода Фишера [10]. Во всех ПЭГ оно не превышало 0.2 мас. %.

В качестве растворителя применяли нонилакрилат, который очищали перегонкой под вакуумом. Нонилакрилат содержал в качестве стабилизатора 0.01% фенотиазина, имел показатель преломления $n_D^{20} = 1.4370$ и $T_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$ при $p_{\text{ост}} = 0.1 \text{ мм рт. ст.}$

Для построения диаграмм фазового состояния в области аморфного расслоения систем ПЭГ–нинилакрилат использовали интерференционный микрометод и метод светорассеяния [11]. Методики построения диаграмм не отличались от описанных

ранее в работах [11, 12]. Температура измерения не превышала 130°C . В этих условиях используемый нонилакрилат не подвергается полимеризации [13]. При изучении светорассеяния раствор заданного состава нагревали до 120°C , выдерживали в течение 20 мин, затем охлаждали со скоростью 0.25 град/мин до $\sim 20^\circ\text{C}$, затем с той же скоростью раствор нагревали. Указанные операции повторяли неоднократно. В качестве температуры фазового перехода принимали середину области со скачкообразными участками изменения интенсивности на кривой светопропускания. Для получения сведений о межмолекулярных взаимодействиях изучали ИК-спектры исходных ПЭГ, которые снимали на спектрофотометре "Specord IR-75" на подложках из KRS-5 при $T = 70^\circ\text{C}$. При этом все ПЭГ находились в жидком состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сведения о взаимной растворимости ПЭГ и нонилакрилата представлены в табл. 2 и на рис. 1. В таблице сопоставлены данные о пределах термодинамической совместимости для ряда соста-

Таблица 2. Взаимная растворимость ПЭГ и нонилакрилата при различных температурах по данным метода светорассеяния (числитель) и интерференционного микрометода (знаменатель)

Система	$T, ^\circ\text{C}$	Растворимость нонилакрилата в ПЭГ, %	Растворимость ПЭГ в нонилакрилата, %
ПЭГ-4-нонилакрилат	63	75/73	—
	60	70/70	15/18
	55	65/67	10/13
ПЭГ-10-нонилакрилат	60	—	5/6
	70	—	10/9
	73	75/74	—
	65	65/64	—

вов при различных температурах, полученные как с помощью метода светорассеяния, так и интерференционного микрометода. Отметим, что во всех приведенных случаях наблюдается удовлетворительное совпадение результатов, подтверждающее их достоверность.

Все полученные в системах ПЭГ-нонилакрилат диаграммы асимметричны и имеют ВКТР. Причем положение ВКТР на оси составов с ростом молекулярной массы ПЭГ смещается в сторону нонилакрилата. Из диаграмм следует также, что растворимость нонилакрилата в ПЭГ при $T \ll$ ВКТР многократно превышает растворимость ПЭГ в нонилакрилата. Отметим, что для ПЭГ с $M_n = 400$ значение ВКТР, которое существенно возрастает по сравнению с олигомером, имеющим $M_n = 1000$, по ряду технических причин экспериментально зафиксировать не удалось. В этой связи была предпринята попытка оценить ее расчетным путем при помощи теории Флори-Хаггинаса [11]. Первоначально была проверена применимость данной теории для описания термодинамических свойств растворов остальных систем ПЭГ-нонилакрилат. Для этого, используя известное выражение для бинодали [2, 3], находили параметры взаимодействия χ_{12} . Далее линейные зависимости χ_{12} от обратной температуры экстраполировали на значение χ_c . Как показано в табл. 3, рассчитанные и экспериментальные значения ВКТР имеют близкие значения, что является подтверждением правомочности описанного подхода для оценки ВКТР в системе ПЭГ 400-нонилакрилат.

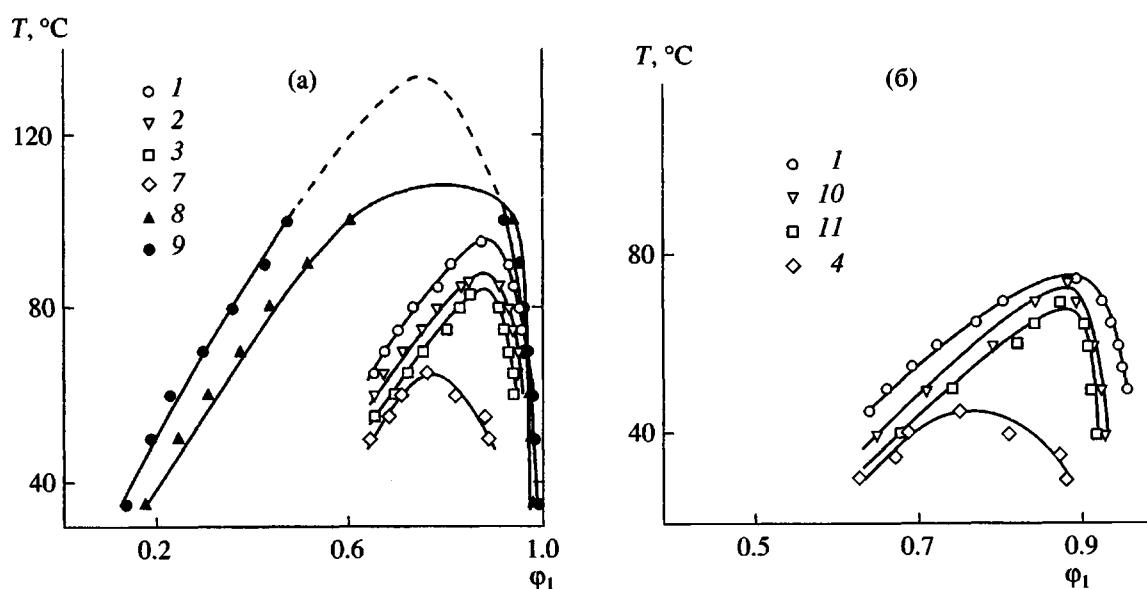


Рис. 1. Диаграммы фазового состояния в системах ПЭГ-нонилакрилат для образцов 1–3, 7–9 (а) и 1, 4, 10, 11 (б). Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1. ϕ_1 – объемная доля нонилакрилата.

Представленные на рис. 1а данные свидетельствуют о том, что ВКТР зависит от M_n сложным образом. Вначале с повышением молекулярной массы ПЭГ наблюдается уменьшение, а затем рост ВКТР. Так, при переходе от ПЭГ с $M_n = 400$ к олигомеру с $M_n = 1000$ происходит понижение ВКТР со 135 до 105°C. Соответственно при этом наблюдается и расширение области, в которой раствор является гомогенным. Однако дальнейшее увеличение молекулярной массы ПЭГ выше 2000 вызывает, напротив, ухудшение взаимной растворимости компонентов. В итоге зависимость ВКТР от ММ (рис. 2) проходит через минимум в интервале значений $M_n = 1000$ –2000.

Данный результат можно объяснить, по-видимому, влиянием нескольких факторов. Во-первых, увеличение M_n приводит к уменьшению концентрации концевых гидроксильных групп и соответственно полярности диффузионной матрицы. Во-вторых, одновременно с этим происходит изменение межмолекулярных взаимодействий в индивидуальных ПЭГ. На рис. 3 приведены ИК-спектры ПЭГ, снятые при 70°C. Видно, что в ИК-спектрах образцов ПЭГ с $M_n < 2000$ наблюдается расщепление полосы валентных колебаний О–Н и низкочастотный сдвиг главного максимума к 3460 см⁻¹ для ПЭГ 1000 и 3400 см⁻¹ для ПЭГ 400. На основании этих результатов можно высказать предположение об образовании в случае низкомолекулярных ПЭГ ($M_n < 1000$) более прочных водородных связей, чем для образцов ПЭГ, у которых в области валентных колебаний О–Н имеется одна

Таблица 3. Параметры критических точек в системах ПЭГ–нонилакрилат

Образец	χ_c	ВКТР, °C (расчет/эксперимент)
ПЭГ-1	0.5827	98/95
ПЭГ-2	0.6188	86/87
ПЭГ-3	0.6383	81/84
ПЭГ-4	0.9189	65/66
ПЭГ-8	1.1295	108/105
ПЭГ-9	1.6115	135/–
ПЭГ-10	–	–/92
ПЭГ-11	–	–/87
ПЭГ-12	–	–/85
ПЭГ-13	–	–/80

полоса с максимумом при 3490–3500 см⁻¹. Последняя, по-видимому, отвечает водородным связям, наблюдаемым для длинноцепочечных ПЭГ. Отсюда следует, что полосы при 3490–3500 см⁻¹ отвечают связям, образуемым концевыми OH-группами ПЭГ с эфирным кислородом макроцепей. При этом доля свободных групп OH, поглощающих при частоте ~3740 см⁻¹, во всех случаях оставалась близкой к нулю.

Таким образом, в области значений $M_n < 2000$ вследствие возрастания концентрации групп OH происходит, вероятно, значительное усиление водородных связей непосредственно между концевыми гидроксильными группами. Это соответст-

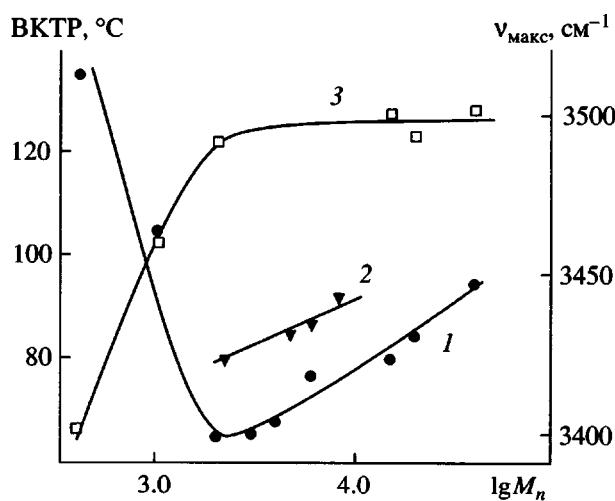


Рис. 2. Зависимость ВКТР для индивидуальных ПЭГ (1), для смесей ПЭГ (2), сдвига полосы поглощения ИК-спектра (3) от среднечисленной молекулярной массы ПЭГ.

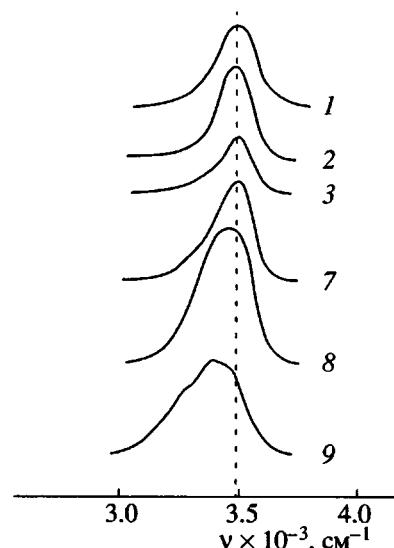


Рис. 3. ИК-спектры ПЭГ в области валентных колебаний групп OH при 70°C. Номера спектров соответствуют номерам образцов в табл. 1.

вует самоассоциации макромолекул ПЭГ при переходе к $M_n < 1000$ [9]. Можно предположить даже возможность образования сетки водородных связей, разрушение которой в растворе нонилакрилата затруднено, вследствие чего существенно ухудшается термодинамическая совместимость компонентов.

Отметим, что, по данным самодиффузии [14], $M_n \sim 1800$ характеризуется как некоторое критическое значение ММ, при котором образуется сетка зацеплений. Очевидно, что само по себе увеличение M_n способствует ухудшению взаимной растворимости. По-видимому, при значениях $M_n < 2000$ рост ВКТР связан с образованием более прочных водородных связей в ПЭГ. В то же время увеличение M_n выше ~ 1000 –2000 при практически постоянной энергии макромолекулярных взаимодействий, обусловленных Н-связями, приводит к тому, что значение ВКТР также возрастают, и, таким образом, обсуждаемая зависимость приобретает экстремальный характер.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить и то, что помимо M_n на термодинамическую совместимость оказывает влияние ММР олигомера. Это подтверждается со-поставлением диаграмм фазового состояния чистых олигомеров, высоко- и низкомолекулярных олигомеров и их смесей, моделирующих различное ММР. Как следует из рис. 1б, увеличение содержания ПЭГ 2000 с 0 до 30 мас. % снижает ВКТР на $\sim 8^\circ\text{C}$ и приводит к росту растворимости нонилацрилата в ПЭГ, например при $T = 70^\circ\text{C}$, с 67 до 75 мас. %. Отметим, что значения ВКТР для бинарных смесей олигомеров (образцы ПЭГ-10–ПЭГ-13) не ложатся на зависимость ВКТР от M_n для индивидуальных ПЭГ (рис. 2). Кроме того, описать данные системы с помощью теории Флори–Хаг-

гинса аналогично тому, как это было сделано с индивидуальными ПЭГ, не удается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворители. М.: Химия, 1981.
2. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. М.: Мир, 1981.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
5. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.А. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984.
6. Michailov Yu.M., Ganina L.V., Smirnov V.S., Estrin Ya.J., Rozenberg B.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. P. 953.
7. Привалко В.П., Липатов Ю.С., Петренко К.Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2062.
8. Липатов Ю.С., Семенович Г.М., Дубровина Л.В., Маковей С.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 6. № 4. С. 608.
9. Чалых А.Е., Дементьева О.В., Герасимов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 815.
10. Гордон А.Д., Форд Р.А. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 459.
11. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
12. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
13. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Химия, 1967. С. 37.
14. Скирда М.В., Скирда В.Д. // Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Изд-во Марийского гос. техн. ун-та, 1997. Т. 1. С. 181.

Phase Equilibrium and Diffusion in Solutions of Polyethylene Glycols and Nonyl Acrylate

**Yu. M. Mikhailov, L. V. Ganina, N. V. Shapaeva, N. V. Chukanov,
S. I. Vozchikova, and V. S. Smirnov**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Phase equilibrium in the region of amorphous phase separation in the nonyl acrylate–polyethylene glycol (PEG) system was studied by microscopic interference measurement and light scattering techniques. All obtained phase diagrams were shown to have the upper critical solution temperature and be satisfactorily described with the Flory–Huggins theory. The dependence of the upper critical solution temperature on the molecular mass passes through a maximum in the M_n range 1000–2000, which is explained by the specific features of intermolecular interactions in PEG due to hydrogen bonding involving the ethereal oxygen atoms of main chain and terminal OH groups whose concentration in the system varies with an increasing molecular mass.