

УДК 541.64:547.39

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОРАСТВОРЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ НОНИЛАКРИЛАТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ОЛИГОМЕРАХ

© 2004 г. Ю. М. Михайлов, Л. В. Ганина, В. П. Роцупкин, Н. В. Шапаева, Л. И. Сучкова

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 12.11.2003 г.

Принята в печать 29.04.2004 г.

Микроинтерференционным методом исследован процесс взаиморастворения в бинарных системах на основе статистических сополимеров нонилакрилата с акриловой кислотой различного состава и ряда низкомолекулярных и олигомерных веществ. Для ограниченно совместимых систем изучено фазовое равновесие и построены диаграммы фазового состояния. Основная часть этих систем имеет диаграммы фазового состояния, удовлетворительно описываемые с помощью теории Флори–Хаггинса. В случае эпоксидной смолы ЭД-20 процесс взаиморастворения сопровождается химической реакцией между карбоксильными группами сополимера и эпоксидными группами диффузанта. При содержании в сополимере звеньев акриловой кислоты более 30 мас. % в отдельных системах появляется зависимость концентрации на фазовой границе от времени. Оценена возможность влияния химического взаимодействия карбоксильных групп с эпоксидными группами на процесс взаиморастворения. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие химических реакций в системах сополимер нонилакрилата с акриловой кислотой–эпоксидная смола ЭД-20 и ее практически полное отсутствие в растворах с диглицидиловым эфиrom бисфенола А.

ВВЕДЕНИЕ

Сведения, количественно характеризующие процесс взаиморастворения в полимерных системах (в частности, данные о фазовом равновесии, скорости массопереноса и термодинамических параметрах смешения компонентов), являются составной частью физико-химических основ их материаловедения [1–4]. В литературе имеется обширная информация о диаграммах фазового состояния в бинарных системах полимер–низкомолекулярный растворитель [5, 6]. Реже представлены сведения для систем полимер–полимер, полимер–олигомер, особенно для систем с химически реагирующими компонентами, которые в дальнейшем могут образовывать, например, взаимопроникающие сетки или сложные химически фиксирующиеся системы, сформированные на стадии спинодального распада [7]. В качестве примера диаграммы фазового состояния в реакционноспособных системах можно привести данные для олигоэпоксидов [7], олигоизоцианатов [6] и некоторые другие.

E-mail: yumm@icp.ac.ru (Михайлов Юрий Михайлович).

Для исследования фазового равновесия в реагирующих полимерных и олигомерных системах перспективными, по-видимому, могут быть методики, которые не требуют выравнивания состава по всему объему и дают возможность достаточно быстро оценивать концентрации компонентов, устанавливающиеся на межфазной границе в случае их ограниченного взаиморастворения [8]. Если скорость химической реакции меньше скорости установления равновесной концентрации, то такой подход позволяет получить достаточно надежную информацию о диаграммах фазового состояния. Как показывает практика, равновесная концентрация на фазовой границе в зоне взаиморастворения полимерных систем устанавливается достаточно быстро и сохраняется постоянной в течение всего процесса [9]. Отклонения наблюдались в отдельных системах, например в случае влияния релаксации при диффузии в полимерных стеклах [10].

Следует отметить, что повышенное содержание групп в полимерах, способных к сильным специфическим взаимодействиям, также может повлиять на поведение системы при установлении

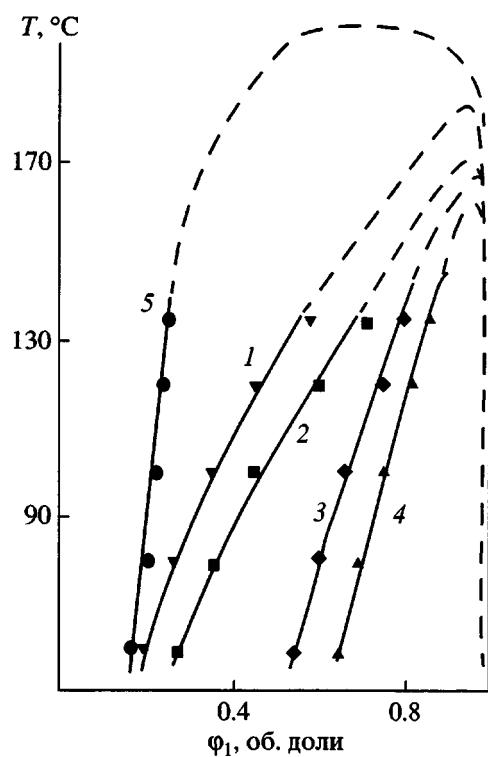


Рис. 1. Диаграммы фазового состояния в системах сополимер I-ДГЭБА (1), сополимер III-ДГЭБА (2), сополимер II-ДГЭБА (3), сополимер IV-ДГЭБА (4), сополимер IV-ЭД-20 (5).

фазового равновесия даже в случае полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Как показал анализ литературных данных, сведения о влиянии сетки физических связей в системах с различным уровнем специфического взаимодействия в индивидуальных компонентах и в растворе на процесс установления фазового равновесия немногочисленны. Учитывая, что такие реакционноспособные группы, как карбоксильные, гидроксильные и эпоксидные, активно участвуют в образовании водородных связей; химические реакции и трансформация физической сетки для конкретных систем могут, по-видимому, накладываться друг на друга.

Примером подобных объектов исследования являются системы на основе сополимеров с изменяющимся содержанием функциональных групп, включая отмеченные ранее, в том числе и в паре с реакционноспособными компонентами.

В настоящей работе рассмотрены результаты изучения процесса формирования зоны взаиморастворения, в первую очередь установления фазового равновесия в полимерных системах на ос-

нове статистических сополимеров нонилакрилата с акриловой кислотой (**АК**) различного состава с низкомолекулярными и олигомерными соединениями. Некоторые из них содержат реакционноспособные группы, в том числе и эпоксидные, способные реагировать с карбоксилами. Изменение содержания карбоксильных групп в сополимерах, как предполагалось, позволит влиять на интенсивность межмолекулярных взаимодействий и их свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве высокомолекулярных компонентов бинарных систем использовали сополимеры нонилакрилат-АК с $M_n \approx 10^5$ и содержанием АК 10 (I), 20 (II), 30 (III) и 40 мас. % (IV) [11]. Полимеры получали радикальной полимеризацией по методике [12].

Вторым компонентом бинарных систем служили вещества, которые можно условно отнести к трем группам соединений: содержащие эпоксидные группы: диглицидиловый эфир бисфенола A (ДГЭБА), промышленная эпоксидная смола (ЭД-20), аллилглицидиловый эфир и глицидол с содержанием эпоксидных групп соответственно 15, 22, 38 и 59 мас.%; олигоэфиракрилаты: триоксиэтилендиметакрилат (ТГМ-3), бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)диэтиленгликоля (ОКМ-2); низкомолекулярные соединения различной природы, не содержащие реакционноспособных групп: триацетат глицерина, трибутират глицерина, диэтиладипинат, дизопропиладипинат, диоктиладипинат, ПЭГ с $M_n = 400$.

При исследовании взаиморастворения компоненты приводили в контакт в ячейке интерференционного микроскопа, который позволяет *in situ* наблюдать за ходом процесса. Методика обработки концентрационных профилей не отличалась от описанных ранее [13]. На основании полученных результатов, определив составы растворов на межфазной границе в ограниченно совместимых системах, строили бинодали диаграмм фазового состояния (рис. 1).

С целью выявления специфического и химического взаимодействия анализировали ИК-спектры сополимеров нонилакрилата с АК и их растворов в реакционноспособных растворителях. Образцы для исследования готовили из 2%-ных

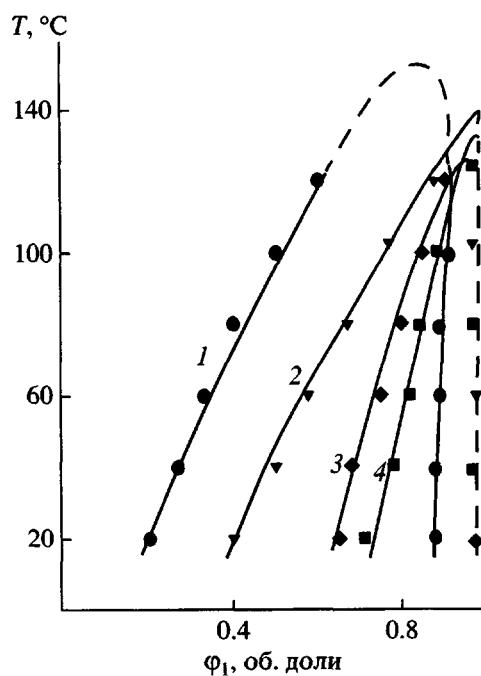


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния в системах сополимер IV-ОКМ-2 (1), сополимер IV-ПЭГ (2), сополимер III-ПЭГ (3), сополимер III-ОКМ-2 (4).

растворов в толуоле в виде пленок толщиной ~ 10 мкм непосредственно на пластинках из хлористого натрия с последующим удалением растворителя вакуумированием при 348 К и остаточном давлении $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. ИК-спектры растворов сополимеров в ДГЭБА регистрировали на спектрофотометре "Specord IR-75" в области валентных колебаний 800–900 cm^{-1} для эпоксидных групп, 1700–1900 cm^{-1} для карбоксильных групп, 2400–2700 и 3200–3500 cm^{-1} для водородных связей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что все перечисленные сополимеры в зоне взаиморастворения не образуют фазовой границы, т.е. полностью термодинамически совместимы только с ТГМ-3 и аллилглицидиловым эфиром. Сополимеры, содержащие 10 и 20 мас. % АК, образуют непрерывный спектр растворов во всем изученном диапазоне температур с глицидолом, диэтилдипинатом, диоктилдипинатом, трибутиратом глицерина и дизопропилдипинатом. Компоненты остальных бинарных систем совмещаются ограниченно. Полученные диаграммы фазового состояния представлены на

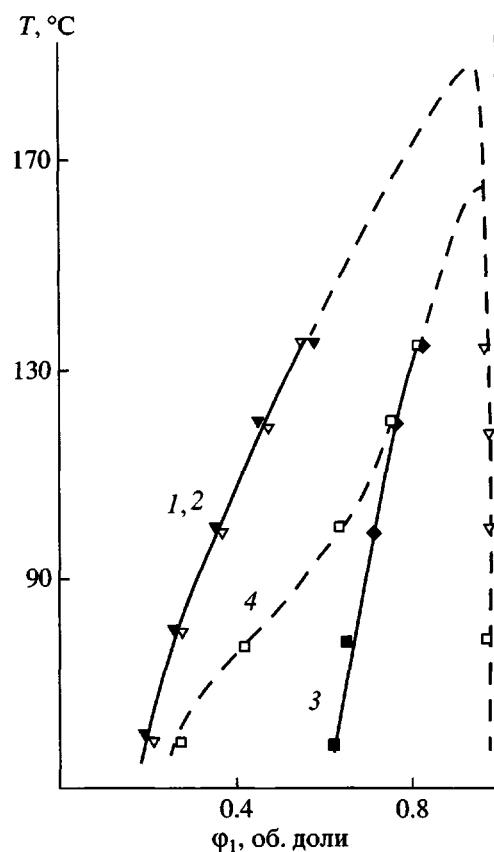


Рис. 3. Зависимость концентраций на межфазной границе в зонах взаиморастворения для различных способов формирования растворов: 1, 3 – изотермическое растворение; 2, 4 – охлаждение системы от 130 $^{\circ}\text{C}$ до $T_{\text{эксп}}$ в системах сополимер I-ДГЭБА (1, 2) и сополимер IV-ДГЭБА (3, 4).

рис. 1–4. Из них следует, что области стабильных растворов во всех рассмотренных системах расширяются с увеличением температуры. Растворимость сополимеров нонилакрилатов с АК с уменьшением содержания АК (от 40 до 0 %) для большинства растворителей падает (рис. 1, 2).

Для некоторых систем ВКТР экспериментально достигнуты не были, что обусловлено термическим разложением и химическим превращением компонентов при повышенных температурах. В этих случаях значения ВКТР находили при помощи температурной зависимости параметра Флори–Хаггинса [8]. Отметим, что для систем, в которых значения ВКТР были определены экспериментально, расчетные значения критических точек удовлетворительно с ними совпадали (табл. 1).

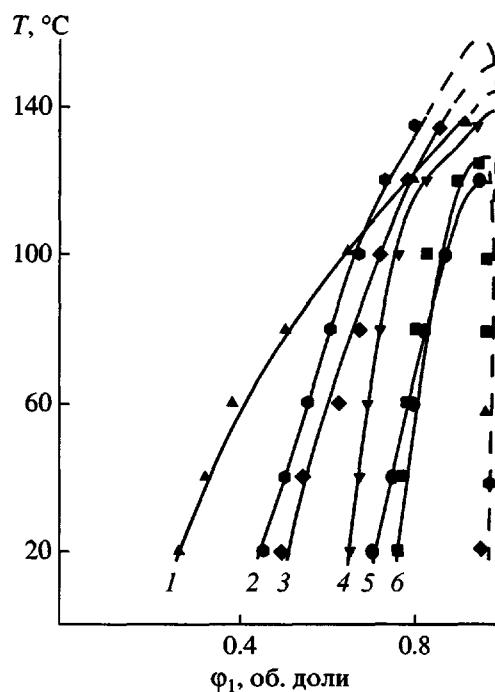


Рис. 4. Диаграммы фазового состояния в системах сополимер IV–растворители: 1 – триацетат глицерина; 2 – трибутират глицерина; 3 – диоктиладипинат; 4 – дизопропиладипинат; 5 – диэтиладипинат; 6 – глицидол.

Для подавляющего большинства бинарных систем на основе ДГЭБА–сополимер нонилакрилата с АК в ходе процесса взаиморастворения равновесные концентрации на межфазных границах при $T = \text{const}$ во всем изученном температурном диапазоне устанавливаются практически мгновенно и не претерпевают изменений во времени. Однако в отдельных системах условия совмещения компонентов влияют на течение процесса взаиморастворения и скорость установления фазового равновесия. Так, для сополимеров, содержащих 30 и 40 мас. % АК, при диффузии ДГЭБА и ЭД-20 время установления равновесной граничной концентрации зависит от температуры. В этих системах формирование зон взаимораство-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных значений ВКТР

Система	$\chi_{\text{кр}}$	ВКТР, °C	
		расчет	эксперимент
Сополимер IV–ДГЭБА	0.56	160	–
Сополимер IV–ТБГ	0.56	120	110
Сополимер III–ТБГ	0.57	105	100

рения при $T = \text{const}$ происходит по схеме, приведенной на рис. 5. Ниже области температур T_2 – T_3 (она соответствует 110–120°C) наряду с проникновением диффузанта в более глубокие слои сополимера наблюдается существенная задержка выхода граничной концентрации на равновесие. Значения концентраций c_1 – c_5 на схеме для этих условий соответствуют концентрациям на межфазной границе в различные моменты времени t_1 – t_5 при температуре T_1 .

Экспериментальные данные, подтверждающие этот факт, приведены на рис. 6. С уменьшением температуры от 110 до 50°C время выхода на равновесие концентраций на фазовой границе возрастает от нескольких часов до 250 ч (рис. 7). При $T > 110$ –120°C граничная концентрация устанавливается практически мгновенно. Поэтому очевидно, что зависимости граничных концентраций от температуры, полученные за время, меньшее, чем время выхода на равновесие, являются неравновесными и не могут рассматриваться как бинодали диаграмм состояния. Одна из таких зависимостей приведена в качестве примера на рис. 3 (кривая 4).

Зависимость скорости установления равновесной концентрации, оцененной на начальном участке кривых (рис. 7), от температуры удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Значение эффективной энергии активации процесса установления равновесия на межфазной границе составило ~50 кДж/моль. Эта величина соответствует энергии водородных связей в димерах карбоксильных групп [14].

Для систем на основе сополимеров нонилакрилата с АК с содержанием 30 и 40 мас. % АК граничные концентрации, полученные при охлаждении растворов от 130°C до соответствующих температур, совпадают с равновесными значениями концентрации $c_{4,5}$ (рис. 5), которые достигаются за длительное время установления равновесия при изотермических условиях. Существенно, что для остальных изученных растворителей, в том числе содержащих эпоксидные группы, отмеченные эффекты не наблюдаются. При этом значения коэффициентов взаимодиффузии в области составов, лежащих вблизи фазовой границы, для систем обоих типов не сильно различаются (табл. 2). Специфика исследуемых сополимеров позволяет предположить, что установленные особенности

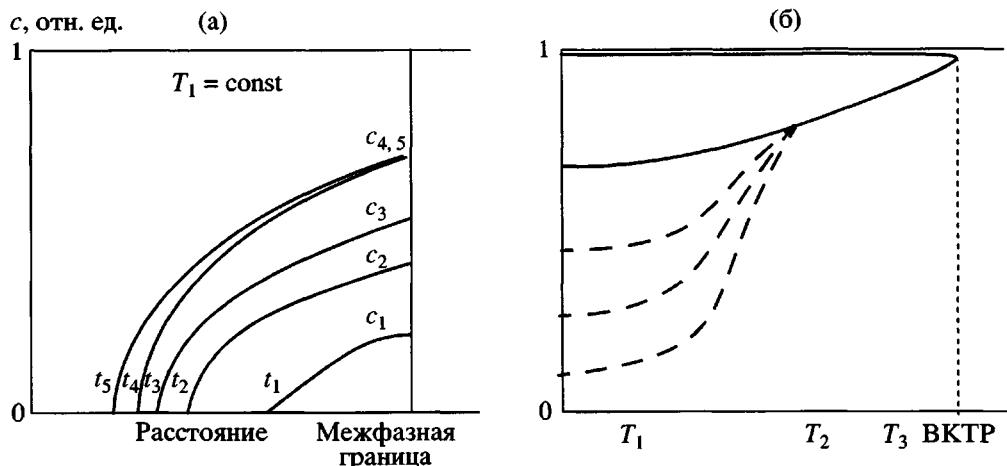


Рис. 5. Схема, описывающая процесс взаиморастворения в системах, аналогичных системе сополимер IV–ДГЭБА: а – концентрационные профили при $T = \text{const}$ и различных временах процесса взаиморастворения $t_5 > t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ и соответствующие им концентрации на межфазной границе; б – равновесная диаграмма фазового состояния (сплошная кривая) и неравновесные составы на межфазной границе при различных температурах (штриховые кривые).

поведения растворов сополимеров нонилакрилата с АК (30 и 40 мас. % АК)–ДГЭБА обусловлены тем, что в них достаточно долго сохраняется высокая концентрация ассоциатов карбоксильных групп.

Следует также отметить, что состав раствора на межфазной границе во всех без исключения системах, в том числе и в тех, для которых наблю-

далась задержка в установлении равновесия выше 110–120°C, не зависит от способа проведения эксперимента. Кроме того, для систем ДГЭБА–сополимеры нонилакрилата с АК, содержащих менее 20 мас. % АК, описанные особенности процесса отсутствуют. Можно предположить, что это связано с уменьшением прочности водородных связей в сополимерах с ростом температуры и с уменьшением концентрации карбоксильных групп в сополимерах.

Данные, подтверждающие эту гипотезу, были получены при ИК-спектроскопических исследованиях сополимеров при нормальных и повышен-

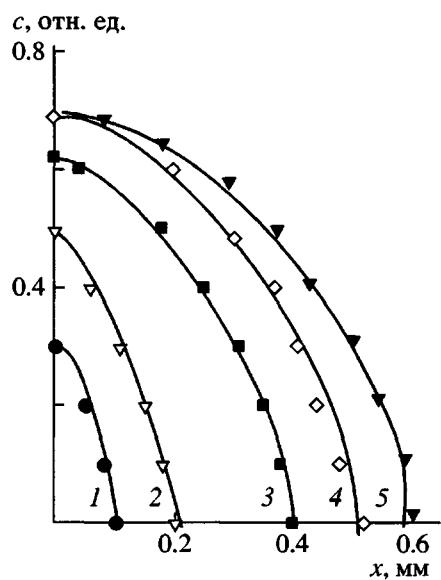


Рис. 6. Распределение концентрации в зоне взаиморастворения в системе сополимер IV–ДГЭБА при $T = 60^\circ\text{C}$ и продолжительности процесса 4 (1), 24 (2), 72 (3), 96 (4) и 120 ч (5).

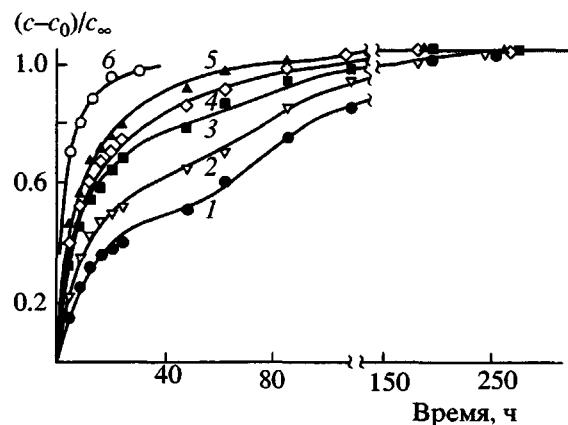


Рис. 7. Динамика установления граничной концентрации в системе сополимер IV–ДГЭБА при 50 (1), 60 (2), 80 (3), 90 (4), 110 (5) и 130°C (6).

Таблица 2. Значения коэффициентов взаимодиффузии в области граничных концентраций для систем на основе сополимера IV–низкомолекулярные вещества при 80°C

Низкомолекулярное вещество	M	$\lg D_V [\text{см}^2/\text{с}]$
ДГЭБА	286	-7.8
ЭД-20	340	-8.1
Диоктиладипинат	318	-7.3
Глицидол	73	-8.4

ных температурах (рис. 8). Видно, что для сополимеров нонилакрилата с АК с содержанием АК больше 30 мас. % отсутствует полоса поглощения свободных карбоксильных OH-групп в области 3610 см^{-1} . Кроме того, в сополимерах нонилакрилата с АК с содержанием АК выше 30 мас. % с ростом температуры происходит перераспределение водородных связей за счет уменьшения содержания карбоксильных димеров (поглощение в области 2650 см^{-1}) и увеличения доли H-связей между карбоксильными и сложноэфирными группами (поглощение в области 3100 см^{-1}). Максимум полосы колебаний групп CH_2 в боковых цепях $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ смещается от 721 см^{-1} в сополимере II к 724 см^{-1} в сополимере III и 730 см^{-1} в сополимере IV (рис. 9). Это свидетельствует о переходе вытянутых конформаций боковых цепей к свернутым, что может быть обусловлено трудностями образования доменов с выпрямленными цепями в условиях густой сетки водородных связей.

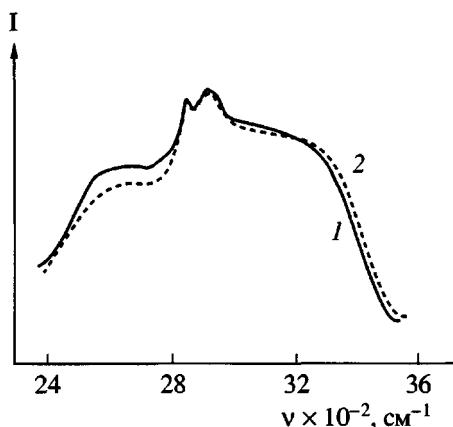


Рис. 8. Влияние температуры на ИК-спектр сополимера IV в области валентных колебаний OH-групп. $T = 28$ (1) и 110°C (2).

При анализе полученных результатов рассматривали также возможность влияния химических процессов в системах, содержащих эпоксидные и карбоксильные группы, на установление концентраций на фазовой границе. Для более подробного исследования такого явления были выполнены спектроскопические наблюдения за содержанием указанных групп в растворах сополимера III с различным содержанием ЭД-20 и ДГЭБА (30 и 60%) при постоянных температурах в течение длительного времени при 60°C в течение 12 суток и при 100°C в течение 7 суток. Растворы формировали через промежуточный растворитель — толуол, который удаляли при вакуумировании при остаточном давлении 10^{-2} мм. После прогревания пленки сополимера III с ДГЭБА из их ИК-спектра полностью исчезают полосы, ответственные за поглощение, связанное с растворителем, а остаются лишь полосы поглощения эпоксидных групп с максимумом при 860 см^{-1} и карбоксильных групп с максимумом при 1720 см^{-1} . В случае ДГЭБА интенсивность этих полос практически не менялась при термостатировании (рис. 10). Полученные данные позволяют говорить об отсутствии химического взаимодействия молекул в этой системе.

Как уже отмечалось, ЭД-20 при образовании зоны взаиморастворения с сополимерами ведет себя аналогично ДГЭБА (рис. 1). В то же время в

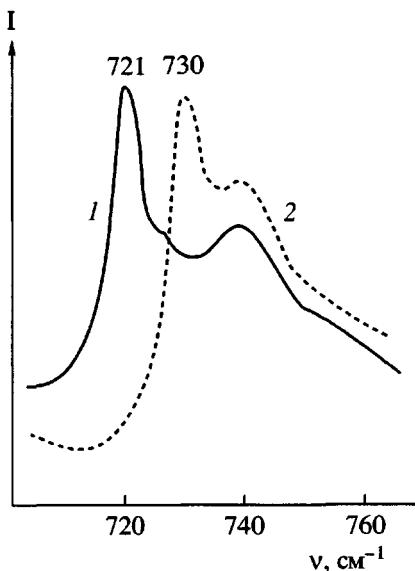


Рис. 9. ИК-спектр в области маятниковых колебаний CH_2 -групп в сополимерах II (1) и IV (2).

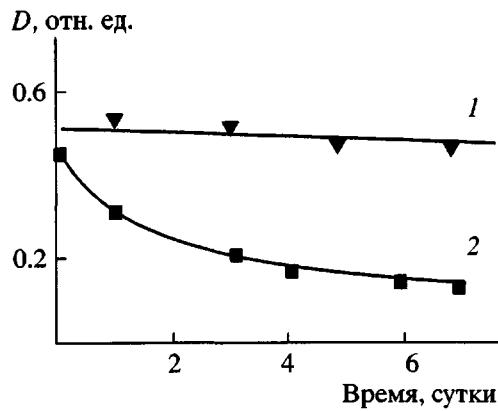


Рис. 10. Зависимость оптической плотности полосы поглощения эпоксидных групп при 100°C от времени в системах сополимер III-ДГЭБА (1) и сополимер III-ЭД-20 (2).

случае ЭД-20 было обнаружено, что интенсивность полос эпоксидных групп с максимумом при 860 cm^{-1} и карбоксильных групп с максимумом при 1720 cm^{-1} уменьшается в процессе термостатирования (рис. 10). Различие поведения двух эпоксидных соединений, по-видимому, обусловлено наличием химических примесей в ЭД-20, катализирующих процесс.

Косвенным подтверждением химического взаимодействия в системах сополимеры нонилакрилата с АК-ЭД-20 может служить также анализ зависимостей ширины диффузионной зоны от времени (рис. 11). Отсутствие отклонений от линейного хода зависимостей $x-t^{1/2}$ в системах сополимер III и сополимер IV (рис. 11), которые должны были бы появиться вследствие изменения поверхностных концентраций, можно объяснить, с одной стороны, малым изменением этих концентраций (не более 2–5%), а с другой стороны, тем, что рост ширины зоны происходит вследствие как движения фронта диффузанта, так и движения фазовой границы. Видно, что эти зависимости для систем сополимеры нонилакрилата с АК-ДГЭБА в первом приближении прямолинейны, что свидетельствует об отсутствии заметного влияния химических процессов в течение длительного времени даже при температурах выше 100°C. В то же время при замене ДГЭБА на ЭД-20 в аналогичных условиях наблюдается искривление зависимости $x-t^{1/2}$ (рис. 11).

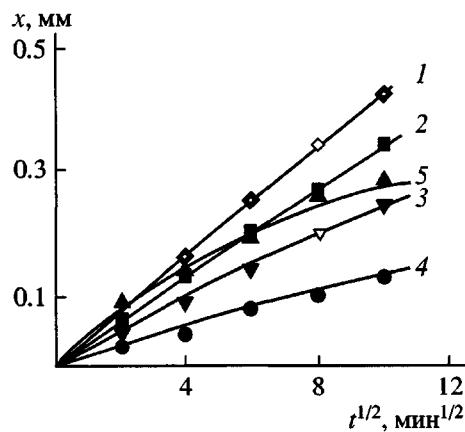


Рис. 11. Кинетика роста диффузионных зон при 110 °C в системах сополимер I-ДГЭБА (1), сополимер II-ДГЭБА (2), сополимер III-ДГЭБА (3), сополимер IV-ДГЭБА (4) и сополимер I-ЭД-20 (5).

В работе [15] на основании наблюдавшегося искривления зависимостей $x-t^{1/2}$ также было высказано предположение о возможности влияния на процесс взаиморастворения химического взаимодействия смешиваемых компонентов в похожей системе на основе карбоксильного каучука и эпоксидной смолы ЭД-20.

Анализ рис. 11, кроме того, позволяет высказать предположение, объясняющее причину примерного совпадения скоростей роста зоны взаиморастворения в системах сополимер IV-ДГЭБА и сополимер I-ЭД-20 на начальном этапе развития процесса. Это может быть обусловлено тем, что во второй системе в результате химической реакции формируется сетка химических связей, которая оказывает такие же диффузионные затруднения потоку ЭД-20, как и физическая сетка в первой системе. Отметим также, что транспортные характеристики ДГЭБА и ЭД-20 примерно одинаковы. Это подтверждается экспериментальными значениями коэффициентов диффузии (табл. 2) и следует из схожей структуры молекул и близких значений ММ.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об отсутствии влияния химических реакций в зоне взаиморастворения на процесс установления граничных концентраций, по крайней мере в системах сополимеры нонилакрилата с АК-ДГЭБА и об определяющем влиянии системы водородных связей в сополимерах на исследуемый процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams R.J., Rosenberg B.A., Pascault J.-P. // *Adv. Polym. Sci.* 1997. V. 128. P. 95.
2. Чалых А.Е., Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Авдеев Н.Н., Матвеев В.В., Розенберг Б.А. // *Пласт. массы.* 1981. № 4. С. 25.
3. Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. // *Успехи химии.* 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
4. Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Шапаева Н.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 6. С. 1014.
5. Mikhailov Yu.M., Ganina L.V., Chalykh A.Ye. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. № 11. P. 1799.
6. Михайлов Ю.М., Батурина С.М., Ганина Л.В. // *Высокомолек. соед. Б.* 1992. Т. 33. № 4. С. 51.
7. Mikhailov Yu.M., Ganina L.V., Smirnov V.S. // *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties.* London; New York: Taylor and Francis, USA. 2002. P. 33.
8. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
9. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
10. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
11. Mikhailov Yu.M., Ganina L.V., Makhonina L.I., Smirnov V.S., Shapayeva N.V. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. С. 2353.
12. Королев Г.В., Махонина Л.И., Грачев В.П., Батурина А.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1993. Т. 36. № 12. С. 70.
13. Malkin A.Ya., Askadsky A.A., Chalych A.Ye., Kovriga V. *Experemental Methods of Polymer Physics.* New York: Prentice-Hall Inc., 1983.
14. Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Батурина С.М. // Тез. докл. III Российской конф. "Химия и применение неводных растворов". Иваново, 1993. С. 131.
15. Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С. // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 12. С. 2147.

Mutual Dissolution of Poly(nonyl acrylate-*co*-acrylic acids) in Low-Molecular-Mass Solvents and Oligomers

Yu. M. Mikhailov, L. V. Ganina, V. P. Roshchupkin, N. V. Shapaeva, and L. I. Suchkova

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The microinterference method was applied to study mutual dissolution in binary systems based on random poly(nonyl acrylate-*co*-acrylic acids) (NA-AA copolymers) of different compositions and several low-molecular-mass and oligomeric compounds. The phase equilibrium of partially compatible systems was studied, and their phase diagrams were plotted. The majority of these systems was characterized by phase diagrams that are satisfactorily described in terms of the Flory–Huggins theory. In the case of an epoxy resin (ED-20), the mutual dissolution was accompanied by chemical interaction between carboxyl groups of the copolymers and epoxy groups of the diffusant. When the content of acrylic acid units in a copolymer was larger than 30 wt %, the component concentration at the interphase boundary changed with time in some systems. It was assessed whether the chemical interaction between carboxyl and epoxy groups may affect mutual dissolution of system components. The IR data demonstrated the occurrence of chemical reactions in the NA-AA copolymer–ED-20 systems and virtually absolute absence of such reactions in solutions containing Bisphenol A diglycidyl ether.