

29. *Самойленко Л. Н., Благова С. П., Страхов С. В., Цветкова Л. В.* // Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и сырье для них: Тез. докл. конф. 15—17 окт. 1984, Владимир, 1984. -С. 78—79.
30. *Летуновский М. П., Макаров А. С., Кулезнев В. Н., Уткин А. Н.* // Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и сырье для них: Тез. докл. конф. 17-21 окт. 1988, Суздаль, 1988. -С. 94.
31. *Sun Tong, Chen Dajun, Zhou Hanxin* // J. China Text. Univ. 1988. -5, № 1. -Р. 1—7.
32. *Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Яковенко А. Г.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1987. -№ 3. -С. 38—40.
33. *Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Штомпель В. И.* // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 11. -С. 1202—1209.
34. *Виленский В. А., Шаповал Р. Л., Ордынская Т. М.* // Пласт. массы. -1981. -№ 10. -С. 21—23.
35. *Шилов В. В., Близнюк В. Н., Летуновский М. П., Липатов Ю. С.* // Механика композит. материалов. -1988. -№ 2. -С. 195—200.
36. *Xiao F., Shen D., Zhang X.* // Polymer. -1987. -28, № 13. -Р. 2335—2345.
37. *Gilford K. R., Moore D. R., Peerson R. G.* // Plast. and Rubber, Mather. and Appl. -1980. -5, № 4. -Р. 161—164.
38. *Garsia D.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1986. -27, № 1. -Р. 259—260.
39. *Бабинков А. Г., Рабинович И. Б., Бусыгина Г. И., Малинин Л. Н.* // Термодинамика органич. соединений. -Горький, 1982. -С. 99—102.
40. *Hsien K. H., Chou L. M., Chiang Y. C.* // Polym. J. -1989. -21, № 1. -Р. 1—10.
41. *Вдовин Н. А.* // Каучук и резина. -1989, № 2. -Р. 43—44.
42. *Остапова Е. С., Альтшулер Г. Н.* // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Тез. докл. VI Междунар. конф. 10—12 окт. 1995, Иваново, 1995. -С. 168.
43. *Mukul Biswas, Amit Mukherjee* // Indian J. Technol. -1993. -31, № 4-6. -Р. 393—399.
44. *Виленский В. А., Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. и др.* // Укр. хим. журн. -60, № 10. -С. 723—727.
45. *Штомпель В. И., Виленский В. А., Керча Ю. Ю. и др.* // Там же. -1995. -61, № 2. -С. 53—58.
46. *Помогайло А. Д., Уфлянд Н. Е., Вайнштейн А. Д.* // Успехи химии. -1995. -64, № 9. -Р. 913—934.
47. *Липатов Ю. С., Косянчук Л. Ф., Виленский В. А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1996. -38, № 7. -Р. 1110—1115.
48. *Виленский В. А., Липатов Ю. С., Косянчук Л. Ф., Гончаренко Л. А.* // Там же. -38, № 11. -С. 1—5.
49. *Виленский В. А., Гончаренко Л. А., Керча Ю. Ю., Штомпель В. И.* // Там же. -1996. -38, № 11. -С. 1341—1346.
50. *Виленский В. А.* Связь микрофазового разделения в полиуретанах и полиуретановых иономеров со строением и составом жестких и гибких сегментов: Дис. ... д-ра хим. наук. -1991.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 29.01.97

УДК 541.64:536.7

В. В. Горічко, Н. П. Гудима, О. А. Нестеров

НИЖНЯ КРИТИЧНА ТЕМПЕРАТУРА ЗМІШУВАННЯ І ЕВТЕКТИКА В СУМІШАХ ОЛІГОЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ І ОЛІГОЕТИЛЕНГЛІКОЛЬДАДИПНАТУ

Методами світлорозсіювання і оберненої газової хроматографії (ОГХ) у сумішах олігоетиленгліколю і олігоетиленглікольдадипнату, що кристалізуються, виявлено нижню критичну температуру змішування (НКТЗ) і евтектику. При цьому спостерігались дві НКТЗ в областях малого вмісту одного із компонентів суміші. НКТЗ виявлено також і для сумішей олігомергомолів етиленгліколю. Продемонстровано можливість використання методу ОГХ для отримання фазових діаграм для сумішей полімергомолів.

На відміну від сумішей гомополімерів з високими молекулярними масами, для яких типовими є нижня критична температура змішування (НКТЗ), або обидві, НКТЗ і верхня критична температура змішування

© В. В. Горічко, Н. П. Гудима, О. А. Нестеров, 1997

(ВКТЗ) [1], для сумішей олігомерів до цього часу в основному виявлені ВКТЗ [2] і лише в окремих випадках замкнені форми фазових діаграм [3].

При дослідженні термодинамічних властивостей сумішей олігомерів етиленгліколю (ОЕГ) і етиленглікольадипінату (ОЕГА) методом оберненої газової хроматографії (ОГХ) було встановлено [4], що залежність параметра термодинамічної взаємодії Флорі-Хаггінса χ_{AB} від температури проходить через мінімум. Тобто для цієї системи слід було очікувати розшарування при нагріванні (НКТЗ) [5]. Зважаючи на ту обставину, що параметр термодинамічної взаємодії χ_{AB} , розрахований з допомогою методу ОГХ, залежить від хімічної природи використовуваного розчинника [6] і безпосередня оцінка температур фазового розподілення звичайними процедурами температурних екстраполяцій параметра термодинамічної взаємодії χ_{AB} до $\chi_{AB\text{крит}}$ пов'язана з певними труднощами, необхідно було використати інші методи визначення температур фазового розподілення. Крім того, оскільки ці олігомери кристалізуються, то, згідно з [7], для їх сумішей можна було б очікувати і наявність евтектики. Тому варто визначити безпосередньо температури фазового розподілення і встановити наявність точки евтектики. З цією метою нами був використаний метод ОГХ, за допомогою якого, згідно з [8], можна визначити температури фазового розподілення в системах з НКТЗ, а також температури плавлення і ступінь кристалічності компонентів і їх сумішей. Як альтернативний, був використаний метод світлорозсіювання [9].

Окрім сумішей ОЕГ і ОЕГА, нами були досліджені і суміші олігомергомологів етиленгліколю зі суттєво відмінними молекулярними масами, для яких параметр термодинамічної взаємодії χ_{AB} також збільшується зі збільшенням температури [10].

Об'єктами дослідження були суміші олігоетиленглікольадипінату (ОЕГА) з $M_n = 2000$ і олігоетиленгліколю (ОЕГ) з $M_n = 15000$. Хроматографічною підкладкою були скляні кульки діаметром 0.3—0.5 мм. Виготовлення колонок здійснювали наступним чином. Індивідуальні олігомери і їх суміші розчиняли в метиленхлориді і додавали необхідну кількість твердої підкладки з таким розрахунком, щоб отримати приблизно 10 %-не покриття (за об'ємом). Нанесення олігомерів і їх сумішей на тверду підкладку проводили методом, запропонованим в [6]. Висушені стаціонарні фази були закладовані в металеві колонки U-подібного типу діаметром 6 мм і довжиною 90 см і вставлені в хроматограф "Хром-2" (Чехословаччина), де кондіціювались 7 год при 40 °С потоком азоту зі швидкістю 20 см³/хв. Протягом хроматографічних експериментів швидкість потоку газу-носія (азоту) була 20—23 см³/хв і вимірювалась мильно-плівковим витратоміром. Час утримування гептану визначався в температурному інтервалі від 25 до 120 °С і кожний результат був взятий як середній із трьох відліків. Температура в камері хроматографа вимірювалась з точністю 0.5 °С скляним термометром.

Проведення експериментів зі світлорозсіювання і процедура виготовлення зразків аналогічні описаним в [9].

На рис. 1 приведені діаграми утримування для олігомерів ОЕГ і ОЕГА і деяких їх сумішей у вигляді графіків залежності логарифму питомого утримуваного об'єму $\ln V_g$ від оберненої температури (для наочності вони рознесені по осі ординат на величину $\ln V_g = 0.2$). Як видно, діаграми утримування мають класичну форму біля температури плавлення: АВ — область рівноважної абсорбції сорбату аморфною частиною полімеру, ВС — область плавлення, CD — область рівноважної абсорбції сорбату повністю розплавленим зразком. Точка С відповідає температурі плавлення. Однак для сумішей олігомерів вище точки плавлення спостерігаються додаткові надломи на залежностях $\ln V_g$ від $1/T$, які, згідно з [8], можуть бути віднесені до температур фазового розподілення сумішей. Свідченням того, що в цьому

випадку ці надломи обумовлені переходом системи до двофазного стану можуть бути і результати розрахунку параметра термодинамічної взаємодії χ_{AB} вище або нижче температур цих надломів шляхом використання рівняння виду [11]:

$$\ln V_g(A+B) = w_A \ln V_g(A) + w_B \ln V_g(B) + \chi_{AB} w_A \cdot w_B,$$

де $V_g(g)$ — питомий утримуваний об'єм сорбату i -тим компонентом суміші, а $V_g(A+B)$ — сумішшю, w_i — вагова частка i -го компоненту в суміші.

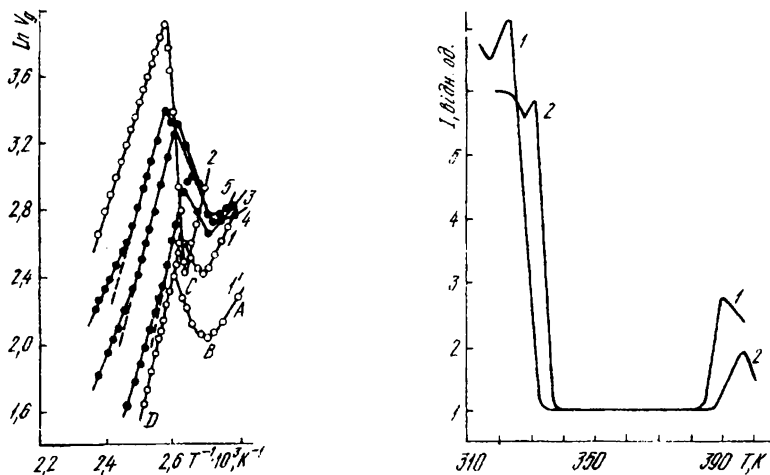


Рис. 1. Діаграми утримування для ОЕГА (1), ОЕГ (2) і їх сумішей при вмісті 0.1 (3), 0.3 (4) і 0.7 (5) мас. ч. ОЕГ; T — після охолодження розплаву від температури 378 К.

Рис. 2. Залежність інтенсивності світлорозсіювання від температури для сумішей ОЕГ/ОЕГА при вмісті 0.4 (1) і 0.6 (2) мас. ч. ОЕГ.

Виявлено, що значення параметрів термодинамічної взаємодії χ_{AB} нижче температури надломів від'ємні, а вище температури надломів позитивні і вищі критичних значень параметра χ_{AB} , розрахованого за рівнянням:

$$\chi_{AB\text{крит}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N_A^{1/2}} + \frac{1}{N_B^{1/2}} \right)^2,$$

де N_i — ступінь полімеризації i -го компоненту.

Це свідчить про те, що вище температур надломів на діаграмах утримування система дійсно двофазна. Іншим критерієм фазового розподілення сумішей цих олігомерів можуть бути результати вимірювань температурної залежності інтенсивності світлорозсіювання сумішами (рис. 2). Як видно із рис. 2, при певних температурах спостерігається ріст інтенсивності світлорозсіювання, що є критерієм фазового розподілення при цих температурах для систем з НКТЗ [9]. Таким чином, приведені дані свідчать про те, що суміші олігомерів ОЕГ з ОЕГА дійсно розшаровуються при нагріванні, тобто мають НКТЗ. На нашу думку, це є перша олігомерна система, де експериментально виявлена НКТЗ, наявність котрої може бути обумовлена послабленням водневих зв'язків, характерних для подібних сумішей [4].

На рис. 3 (крива 1) представлена концентраційна залежність температур фазового розподілення, визначених методом ОГХ. Ця залежність має незвичайну форму. Видно, що система має дві НКТЗ (в області малого вмісту одного із компонентів: ОЕГ або ОЕГА). Використовувані в даній роботі методи не дозволяють нам визначити температури фазового розподілення при ще менших концентраціях одного із компонентів (< 0.1 мас. ч.).

Оскільки обидва досліджувані олігомери здатні до кристалізації і сумісні в розплаві, то для їх суміші, згідно з [7], також повинна спостерігатись і точка евтектики. До цього часу експериментально евтектика спостерігалась в основному для розчинів полімерів і олігомерів, а в деяких випадках і для блок-кополімерів [9]. Для сумішей полімерів або олігомерів точка евтектики поки що не виявлена. На рис. 3 (крива 2) представлена

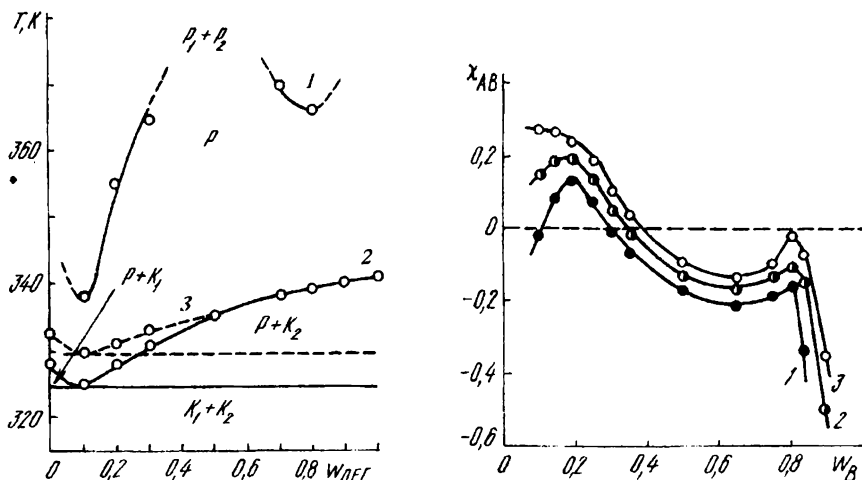


Рис. 3. Фазова діаграма суміші ОЕГ/ОЕГА. Суцільні лінії — вихідна система, штрихова — після охолодження розплаву від температури 378 К; “р” і “к” — рідка і кристалічна фази відповідно. Пояснення кривих 1—3 див. в тексті.

Рис. 4. Концентраційна залежність χ_{AB} сумішей гомологів ОЕГ з $M_n = 2000$ і 40000 при температурах 345 (1), 370 (2) і 399 (3) К.

концентраційна залежність температур плавлення, визначених методом ОГХ. Як видно, для обидвох компонентів спостерігається депресія температур плавлення. При складі ОЕГ:ОЕГА = 0.1:0.9 (мас.) температури плавлення компонентів співпадають, тобто дійсно спостерігається точка евтектики. Нижче температури евтектики компоненти в твердому стані не розчиняються, а утворюють між собою щільну механічну суміш. (Рентгеноструктурний аналіз індивідуальних компонентів і їх сумішей підтвердив, що в даному випадку це механічна суміш компонентів — при співставленні дифрактограм виявлено, що компоненти дійсно кристалізуються окремо). Однак із-за відносної близькості температур плавлення компонентів (341 К для ОЕГ і 328 К для ОЕГА) визначити їх окремо в суміші мето-

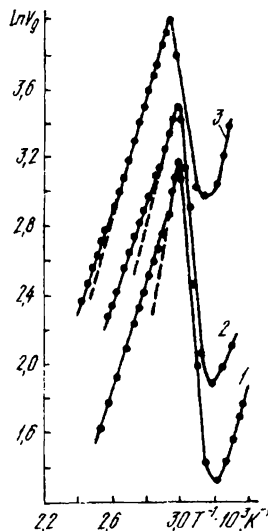


Рис. 5. Діаграми утримування для сумішей гомологів ОЕГ з $M_n = 2000$ і 40000 складу 0.1:0.9 (1), 0.35:0.65 (2) і 0.8:0.2 (3).

дом ОГХ неможливо. Зауважимо тільки, що при кристалізації ОЕГА і сумішей, збагачених ОЕГА, із розплаву температури їх кристалізації дещо підвищуються (рис. 3, крива 3). Підвищення температур плавлення ОЕГА і сумішей, закристалізованих із розплаву, може бути пояснено можливо більш досконалою кристалічною

структуру компонентів, закристалізованих із розплаву при охолодженні від температури вище температури фазового розподілення [11].

Для сумішей олігомергомологів ОЕГ спостерігалась складна концентраційна залежність параметрів термодинамічної взаємодії [10] (рис. 4). Як і у випадку сумішей ОЕГ з ОЕГА, параметр термодинамічної взаємодії χ_{AB} збільшується зі зростанням температури, тобто і для цієї системи можна очікувати наявність НКТЗ. Як видно із рис. 5, на залежностях $\ln V_g - f(1/T)$ для сумішей ОЕГ з $M_n = 2000$ (компонент А) і ОЕГ з $M_n = 40000$ (компонент В) дійсно спостерігаються надломи вище температур плавлення сумішей, котрі, згідно з [8], можуть бути обумовлені фазовим розподіленням цих сумішей при температурах, відповідних надломам. Однак, на відміну від сумішей ОЕГ з ОЕГА, на концентраційній залежності температур плавлення сумішей ніяких аномалій не виявлено, тобто має місце спільна кристалізація компонентів.

Таким чином, нами вперше виявлена НКТЗ і евтектика для сумішей, здатних до кристалізації олігомерів зі специфічними взаємодіями між компонентами. При цьому спостерігаються дві НКТЗ в областях малого вмісту одного із компонентів суміші. Продемонстрована також можливість використання методу ОГХ для безпосереднього визначення температур фазового розподілення, якщо таке має місце, в сумішах полімергомологів, які мають суттєво відмінні молекулярні маси і розширюються при нагріванні.



РЕЗЮМЕ. Методами светорассеяния и обращенной газовой хроматографии (ОГХ) в смесях кристаллизирующихся олигоэтиленгликоля и олигоэтиленгликольадипината обнаружена нижняя критическая температура смешения (НКТС) и эвтектика. При этом наблюдаются две НКТС в областях малого содержания одного из компонентов смеси. НКТС обнаружена также и для смесей олигомергомологов этиленгликоля. Продемонстрирована возможность использования метода ОГХ для получения фазовых диаграмм для смесей полимергомологов.

SUMMARY. Using light-scattering and inverse gas chromatography (IGC) LCST and eutectic in the mixtures of crystallized oligoethyleneglycol and oligoethyleneglycoladipate were determined. In this case two LCST were observed in the regions of a small content of one component of mixture. LCST for mixture of oligomerhomologues of ethyleneglycol were also determined. It was shown the possibility using IGC to receive phase diagrams of polymerhomologues mixtures.

1. *McMaster L. P.* // *Macromolecules.* -1973. -6, № 5. -P. 760—773.
2. *Koningsveld R., Kleintjens L. A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* -1977, № 61. -P. 221—249.
3. *Нестеров А. С., Горічко В. В., Ліпатов Ю. С.* // *Доп. АН УРСР. Сер. Б.* -1987, № 12. -С. 49—51.
4. *Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Ignatova T. D.* // *Eur. Polym. J.* -1979. -15, № 8. -P. 775—780.
5. *Patterson D.* // *Macromolecules.* -1969. -2, № 6. -P. 672—677.
6. *Munk P., Hattam P., Abdel-azim A. -A. A., Du Q.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* -1990. -38. -P. 205—210.
7. *Nishi T.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* -1980. -17, № 3. -P. 517—542.
8. *Price G. J., Agrawal A.* // *Polym. Commun.* -1989. -30, № 3. -P. 89-92.
9. *Нестеров А. Е., Ліпатов Ю. С.* *Фазовое состояние растворов и смесей полимеров.* Справочник. -Киев: Наук. думка, 1987.
10. *Ліпатов Ю. С., Нестеров А. Е., Ігнатова Т. Д.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -1980. -22, № 10. -С. 2284—2291.
11. *Нестеров А. Е., Ліпатов Ю. С., Ігнатова Т. Д., Лашук А. А.* // *Там же.* -1980. -22, № 12. -С. 2665—2671.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 28.11.95