

УДК 541.64:536.7

Л. А. ФЕНЬКО

## ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН – ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ – ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси*

*(Поступила в редакцию 05.11.2013)*

**Введение.** Вследствие высокой термостойкости и термодинамической жесткости, гидролитической устойчивости, химической стабильности и стойкости к окислительным процессам полисульфоны и полиэфирсульфоны широко используются в качестве базовых материалов для ультра- и микрофильтрационных мембран, пористых подложек для композитных мембран (газо-разделительных, обратноосмотических) [1–4]. Несмотря на то что получение материалов из полиэфирсульфона в большинстве случаев связано с переработкой многокомпонентных растворов полимера, вопросам фазового состояния этих систем в литературе уделяется недостаточное внимание. В то же время диаграммы состояния определяют структурно-морфологические особенности строения и эксплуатационные характеристики материалов, а также тенденции изменения их свойств при долгосрочной эксплуатации [5].

Цель настоящей работы – исследование фазового состояния растворов полиэфирсульфона в диметилацетамиде с добавками изопропилового спирта и построение диаграммы фазового состояния данной системы.

**Методика эксперимента.** Использовали коммерческий полиэфирсульфон (ПЭС) марки ULTRASON E6020, ( $M_n = 11\,000$  г/моль,  $M_w = 50\,000$  г/моль, BASF, Германия), N,N'-диметилацетамид (BASF, Германия, степень чистоты 99,8 %) и изопропиловый спирт (ИПС). Молекулярная масса ПЭС, определенная по величине характеристической вязкости  $[\eta]$  раствора полимера в хлороформе и рассчитанная по уравнению Марка–Куна–Хаувинка  $[\eta] = K_\eta M^\alpha$  ( $K_\eta = 2,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,71$  [6]), составляет 58 000 Д.

Растворы готовили путем растворения полимера в ДМАА при температуре 90 °С, затем растворы охлаждали до 50–70 °С и при непрерывном перемешивании добавляли ИПС. Полученные растворы охлаждали до температуры 30 °С и выдерживали при данной температуре в течение суток для дегазации.

Процессы фазового разделения исследовали по изменению светопропускания растворов в зависимости от температуры [7, 8]. ИК-спектры регистрировали на Фурье ИК спектрофотометре Protégé 460 фирмы Nicolet в спектральном диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>.

**Результаты и их обсуждение.** Особенностью системы ПЭС–ДМАА–ИПС является наличие нижней критической температуры смешения в области достижимых в эксперименте температур. При медленном нагревании концентрированных 15–20%-ных растворов ПЭС в ДМАА с содержанием ИПС 15–20 %, которые при комнатной температуре визуально абсолютно прозрачны, при достижении критической температуры наблюдается заметное снижение интенсивности прошедшего света, свидетельствующее о фазовом разделении. Фазовый переход обратим: при охлаждении помутневшие растворы становятся прозрачными. С целью исследования фазового равновесия растворы различного состава медленно нагревали, фиксируя их светопропускание в зависимости от температуры. Так, при повышении температуры для состава 20 % ПЭС : 18 % ИПС : 62 % ДМАА (здесь и далее концентрации компонентов указаны в мас.%),

который при 50 °С визуально прозрачен и гомогенен, в области 80–85 °С наблюдается резкое изменение светопропускания (рис. 1). При охлаждении состава ниже 70 °С он вновь становится абсолютно прозрачным. Отмеченный переход полностью обратим и может осуществляться неограниченное число раз. Таким образом, для тройной системы ПЭС–ИПС–ДМАА зафиксировано разделение фаз при повышении температуры и, следовательно, данная система обладает нижней критической температурой смешения (НКТС).

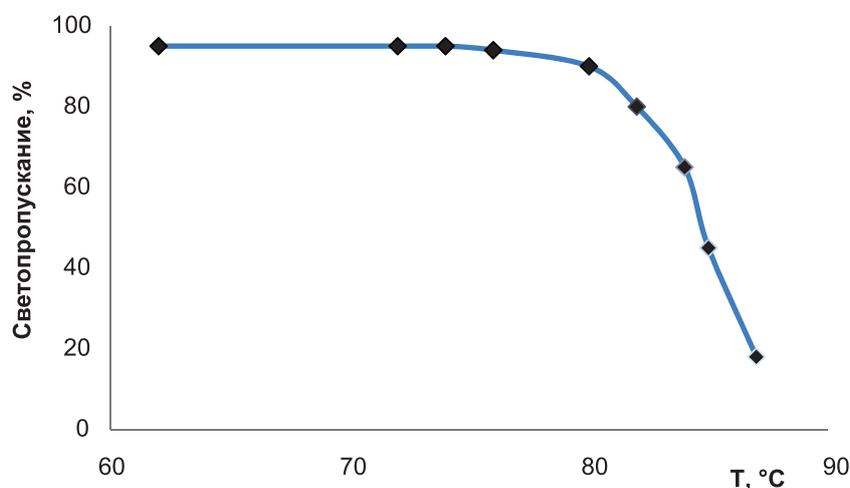


Рис. 1. Зависимость светопропускания раствора состава ПЭС:ИПС:ДМАА=20:18:62 от температуры

По температурным зависимостям светопропускания были определены температуры фазовых переходов для трехкомпонентных составов, на основании которых построены бинальные кривые диаграмм фазового состояния системы ПЭС–ПЭГ–ДМАА (рис. 2). Исходя из диаграммы состояния системы ПЭС–ПЭГ–ДМАА, можно сделать вывод, что в области концентрированных растворов параметром, определяющим температуру фазового перехода, является как содержание в системе полимера, так и изопропилового спирта. При этом на кривых помутнения имеются точки перегиба, что может быть обусловлено полидисперсностью полимера [9]. Для отдельных составов температура фазового перехода находилась выше температуры кипения изопропилового спирта ( $T=82,5\text{ °С}$ ), при этом никаких признаков кипения или выделения пузырьков газа зафиксировано не было. Многократное повторение циклов нагревания–охлаждения для данных составов показало полное совпадение температур фазовых переходов.

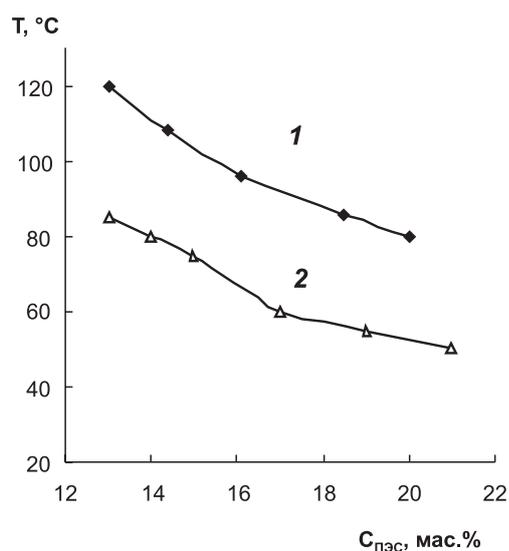


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния системы полиэфирсульфон–изопропиловый спирт–диметилацетамид. Концентрация ИПС, мас.%. 18 (1), 15 (2)

При выдерживании тройного состава ПЭС:ИПС:ДМАА = 20:18:62 в течение 3–5 ч при температуре 100 °С (НКТС=85 °С) система делится на две прозрачные фазы одинакового объема. Тройной состав ПЭС:ИПС:ДМАА = 15:18:62 делится на две фазы с объемным соотношением 4:5 через 5–6 ч при температуре 85 °С (НКТС=75 °С). При последующем охлаждении ниже НКТС фазы разделяли и анализировали методом ИК.

Наличие НКТС в полимерных системах, согласно общепринятым представлениям, является результатом специфических взаимодействий между компонентами в растворе [5, 10] и характерно в основном для полярных полимеров [11–15]. Считается, что специфические взаимодействия в системе полимер–растворитель способствуют совместности компонентов. Ослабление специфических взаимодействий при повышении

Наличие НКТС в полимерных системах, согласно общепринятым представлениям, является результатом специфических взаимодействий между компонентами в растворе [5, 10] и характерно в основном для полярных полимеров [11–15]. Считается, что специфические взаимодействия в системе полимер–растворитель способствуют совместности компонентов. Ослабление специфических взаимодействий при повышении

температуры приводит к уменьшению термодинамической устойчивости системы и, как результат, к наличию нижней критической температуры смешения для таких систем. Нижние и верхние критические температуры смешения (ВКТС) определены для растворов ацетата целлюлозы в 2-бутаноле, при этом наличие НКТС авторы связывают с сольватацией молекул ацетата целлюлозы 2-бутанолом [14]. Для различных по молекулярной массе фракций полиэтиленоксида в воде отмечено наличие одной или двух температур смешения: при степени полимеризации более  $n=48$  фазовая диаграмма системы вода–полиэтиленоксид имеет две температуры смешения ВКТС и НКТС [10]. Для растворов поливинилметилового эфира и оксида дейтерия определены бимодальная НКТС и две ВКТС, при этом экспериментальные данные не подтверждают существование для данной системы устойчивого молекулярного комплекса в исследованных температурах и составах [15]. В то же время авторы [15] не исключают образования ассоциатов полимера с растворителем в системе поливинилметилвый эфир–вода. Рядом авторов [16–18] отмечен гистерезис процесса ассоциации и диссоциации в системе поли(N-изопропилакриламид)–вода. При этом предложено несколько механизмов ассоциации и диссоциации в данной системе [18–21]. Предполагают, что при растворении поли(N-изопропилакриламида) в воде происходит образование водородных связей между амидными группами полимера и водой. При повышении температуры макромолекулы полимера теряют часть ассоциированной (связанной) воды. В этом случае начинают превалировать взаимодействия между гидрофобными частями макромолекул поли(N-изопропилакриламида), наблюдается конформационный переход глобула–клубок, что впоследствии приводит к коагуляции полимера. Методами ИК-спектроскопии показано, что при увеличении температуры выше НКТС часть водородных связей между полимером и водой разрушается и образуются водородные связи между сегментами макромолекулы [22].

Для исследуемой нами системы ПЭС–ИПС–ДМАА можно также предположить, что в присутствии ИПС макромолекулы ПЭС способны к образованию совместных структур с ДМАА посредством водородных или электронодонорно-акцепторных связей, или дипольных взаимодействий. При повышении температуры происходит разрушение этих связей. При этом совместимость аддитивных соединений с избытком одного из компонентов может оказаться ограниченной и система распадается на две фазы.

С целью установления особенностей взаимодействий в системе ПЭС–ИПС–ДМАА нами проведены ИК-спектроскопические исследования данной системы. ИК-спектр двухкомпонентной смеси изопропиловый спирт–диметилацетамид с мольным соотношением компонентов 1 : 1 представлен на рис. 3. Наиболее интенсивная полоса поглощения групп С=О диметилацетамида (амид I) в ИК-спектре смеси ДМАА–ИПС сдвинута относительно ее положения в спектре чистого ДМАА на  $13\text{ см}^{-1}$  в область высоких частот к  $1637\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, а).

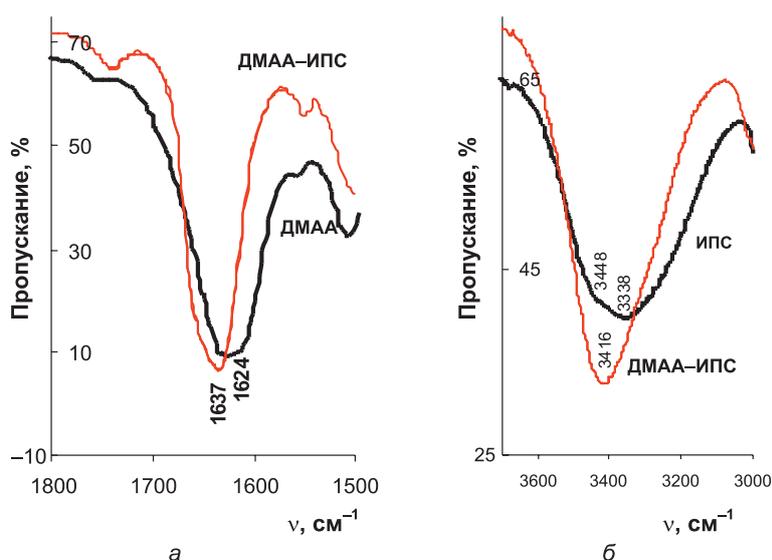


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектра ДМАА, ИПС и смеси ДМАА–ИПС

Считается, что изопропиловый спирт относится к растворителям со слабой Н-связью [23, 24]. В работе [25] спектроскопическим и квантово-химическим методами показана возможность образования ассоциатов в спиртах (метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, третичный бутиловый) и водно-спиртовых смесях, определены их составы и строение. Установлено, что число молекул в ассоциате для всех спиртов равно 4, при этом метиловый и этиловый спирты образуют циклические, а остальные – линейные ассоциаты. Длина водородной связи в спиртовых ассоциатах и ее порядок указывают на образование достаточно прочной связи в ассоциатах [25]. В системе вода–метиловый спирт выделено 3 независимые компоненты, а в остальных системах вода–спирт – 4 индивидуальных соединения, два из которых отвечают тетраэдрической структуре воды и ассоциированным при больших концентрациях спиртам. Два других соединения автор идентифицировала как водно-спиртовые ассоциаты состава 1 : 1 во всех водно-спиртовых смесях и 1 : 3 в смесях, содержащих этиловый, пропиловый, изопропиловый, третичный бутиловый спирты [25].

В нашем случае ассоциация проявляется в ИК-спектре изопропилового спирта широкой бимодальной кривой с максимумами при 3338 и 3448  $\text{см}^{-1}$  (полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями О–Н группы) (рис. 3, б). Эти данные могут свидетельствовать о том, что часть молекул ИПС находится в неассоциированном состоянии или о присутствии в растворе ИПС ассоциатов различного состава или ассоциатов различной структуры: линейной и циклической.

В ИК-спектре смеси ДМАА–ИПС в области 3400–3600  $\text{см}^{-1}$  наблюдается одна интенсивная полоса поглощения при 3416  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям Н–Н группы ДМАА. На фоне полосы ДМАА трудно заметить полосы поглощения ассоциированных молекул изопропилового спирта. Возможно, в присутствии ДМАА происходит разрушение водородных связей в изопропанол. Однако полосы поглощения неассоциированных молекул ИПС также маскируются полосой поглощения ДМАА.

ПЭС включает две характерные группы, соответствующие ароматическим сульфону ( $\text{Ar-SO}_2\text{-Ar}$ ) и эфиру ( $\text{Ar-O-Ar}$ ), которые представлены в ИК-спектре двумя группами полос при 1190–1150 и 1244  $\text{см}^{-1}$ , что согласуется с литературными данными [26, 27].

Валентные колебания группы  $\text{C=O}$  диметилацетамида в ИК-спектре раствора ПЭС в ДМАА представлены широкой полосой поглощения в области от 1622 до 1668  $\text{см}^{-1}$ . При добавлении 10–15 % ИПС данная полоса расщепляется на четыре полосы небольшой интенсивности с максимумами при 1658, 1651, 1645 и 1632  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4, а). ИК-спектры двух слоев концентрированного раствора, разделившегося на фазы выше НКТС, представлены на рис. 4, б и в. В ИК-спектре нижней фазы фиксируются изменения полосы поглощения группы  $\text{C=O}$  ДМАА в виде плеч практически при тех же частотах (1658, 1651, 1639 и 1632  $\text{см}^{-1}$ ), что и для однофазного раствора. В обеих фазах отмечено уменьшение интенсивности полосы поглощения сульфогруппы  $\text{SO}_2$  ПЭС при 1153  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4, в, кривые 1 и 2). Расщепление полосы поглощения карбонильной группы  $\text{C=O}$  ДМАА в тройной системе ПЭС–ИПС–ДМАА, а также уменьшение интенсивностей полос поглощений групп  $\text{SO}_2$  полимера в двухфазных растворах указывают на то, что в ассоциации ДМАА и ИПС участвует также ПЭС, посредством образования водородных связей с участием кислорода сульфогруппы.

Сравнивая ИК-спектры однофазных растворов и двух фаз раствора после разделения можно заметить и другие качественные различия, например в области проявления валентных колебаний  $\text{Ar-O-Ar}'$  группировки полиэфирсульфона. В ИК-спектре однофазного раствора прослеживается полоса поглощения эфирной группировки  $\text{Ar-O-Ar}'$  ПЭС при 1244  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4, в, кривая 3), проявляющаяся в ИК-спектре обеих фаз двухфазного раствора небольшим плечом (рис. 4, в, кривые 1, 2).

Авторы [28] наблюдали изменения формы спектральных полос в области поглощения простых эфирных связей для полиэфиримида в хлороформе и объясняли это выравниванием конформационного узла  $\text{Ph-O-Ph}'$  при комплексообразовании эфирного атома О с атомом Н хлороформа. При сорбции алифатических спиртов полиэфиримидами выравнивание конформационного узла  $\text{Ph-O-Ph}'$  происходит в результате комплексообразования со спиртами [29].

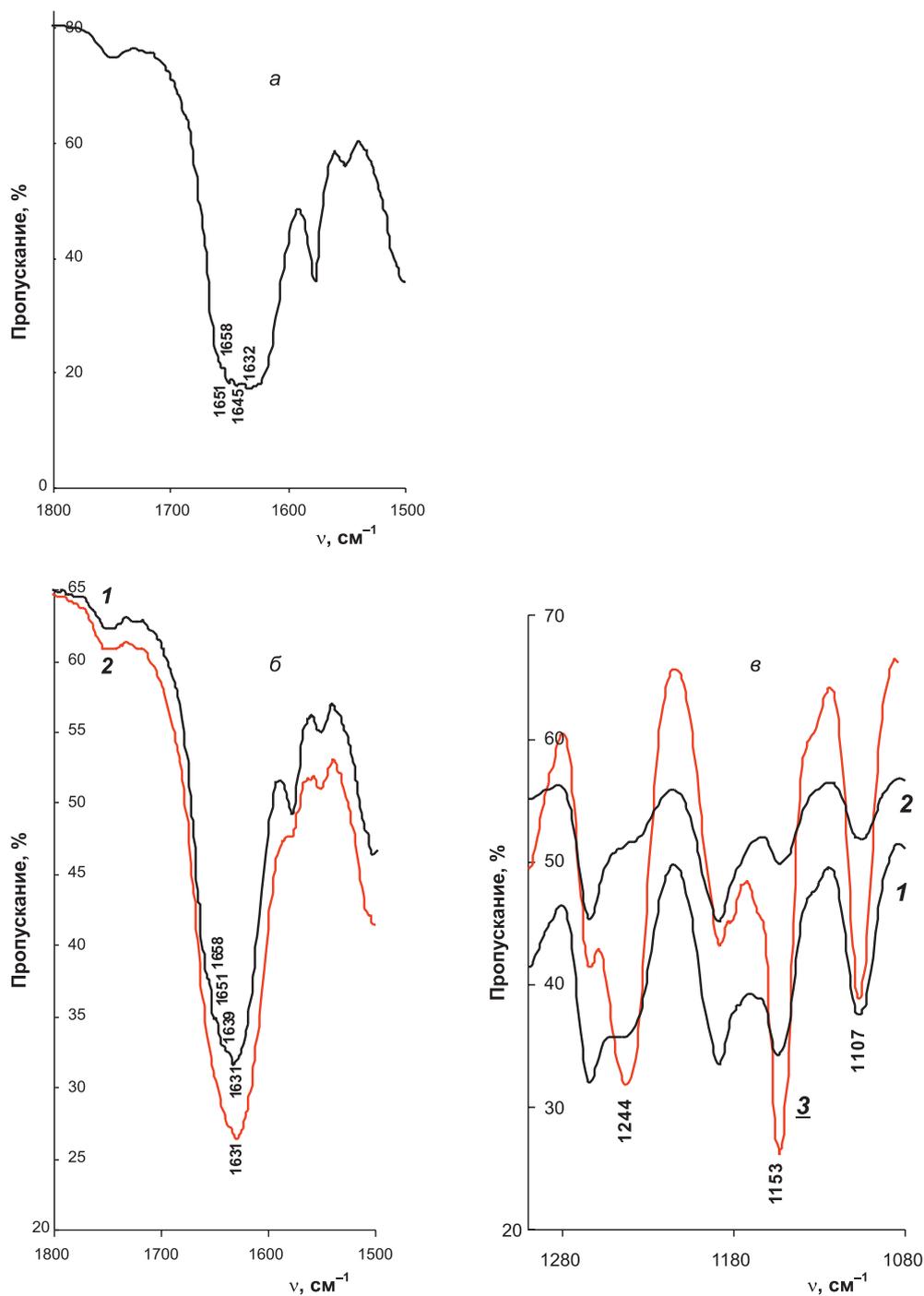


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектра раствора состава ПЭС:ИПС:ДМАА=20:18:62 в области однофазного раствора (а, в (3)) и двух фаз раствора после разделения (б, в (1, 2)): 1 – нижний и 2 – верхний слои

В нашем случае также можно предположить участие в процессе комплексообразования ИПС с эфирной группировкой  $Ag-O-Ag'$  ПЭС. Учитывая полидисперсность ПЭС и присутствие в нем порядка 1 % циклического димера [9], можно также предположить различную способность к растворению разных по молекулярной массе фракций полимера.

Полученные данные позволяют заключить, что система полиэфирсульфон–изопропиловый спирт–диметилацетамид относится к числу систем, имеющих нижнюю критическую температуру смешения. Существование нижней критической температуры смешения обусловлено образованием ассоциатов, которые определены специфическими взаимодействиями между

компонентами в растворе. Данные об изменении фазового состояния растворов полиэфирсульфона в диметилацетамиде с добавками изопропилового спирта в зависимости от концентрации и температуры имеют практическую значимость для построения технологического процесса получения изделий (пленки, волокна, мембраны) с учетом концентрационно-температурных границ устойчивости системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х11-156).

## Литература

1. Pat. 6495143 US. 2002. Heijnen L. H.
2. Wang M., Wu L., Gao C. // J. Membr. Sci. 2006. Vol. 270. P. 154–161.
3. Wolff S. H., Zydney A. L. // J. Membr. Sci. 2004. Vol. 243. P. 389–399.
4. Патент EP 1806174. 2007. Kurata N., Konishi T., Kamada T.
5. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
6. Рафигов С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука. 1978.
7. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю. М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
8. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. M. Mulder. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 1996.
9. Наркон А. Л., Левантовская И. И., Гурьянова В. В. и др. // Высокомолекулярное соединение. А. 1986. Т. 28, №3. С. 505–509.
10. Лунатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
11. Gharagheizi F., Sattari M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48, N 19. P. 9054–9060.
12. Suzuki H., Muraoka Y., Saitoh M., Kamide K. // British Polymer Journal. 1982. Vol. 14, Is. 1. P. 23–28.
13. Karlstroem G. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89, N 23. P. 4962–4964.
14. Liu Z., Guo Y., Inomata K. // Polymer Journal. 2010. Vol. 42. P. 901–904.
15. Nies E., Li T., Berghmans H., Heenan R. K., King S. M. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, N 11. P. 5321–5329.
16. Mejac I., Park H.-H., Bryan W. W., Lee T. R., Tran C. D. // Anal. Chem. 2010. Vol. 82. P. 1698–1704.
17. Kawasaki H., Sasaki S., Maeda H. // Langmuir 1998. Vol. 14. P. 773–776.
18. Zhou S., Chu B. // J. Phys. Chem. B 1998. Vol. 102. P. 1364–1368.
19. Lamanna R., Sobolev A. P., Masci G., Bontempo D., Crescenzi V., Segre A. L. // Polym. Prepr. 2003. Vol. 44. P. 406–407.
20. Iwai K., Hanasaki K., Yamamoto M. // J. Lumin. 2000. Vol. 87–89. P. 1289–1291.
21. Masci G., Cametti I. C. // J. Phys. Chem. B 2009. Vol. 113. P. 11421–11428.
22. Cheng H., Shen L., Wu C. // Macromolecules 2006. Vol. 39. P. 2325–2329.
23. Колкер А. М., Киселев М. Г., Фролов А. И. // 18 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. Москва, 23–25 сентября 2007 г. М.: ИФХЭ РАН, 2007. Т. 1. С. 268.
24. Карцев В. Н., Богомолова И. В. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. С. 162–170.
25. Рубцова Е. М. Влияние ассоциации в водно-спиртовых растворителях на растворимость йода и иодида калия в тройных и четверных системах: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2010. С. 186.
26. Belfer S., Fainchtein R., Purinson Y., Kedem O. // J. Membr. Sci. 2000. Vol. 172. P. 113–124.
27. Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach, in: R. A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry, Chichester, John Wiley and Sons Ltd., UK, 2000.
28. Костина Ю. В., Бондаренко Г. Н., Аленъев А. Ю., Ямпольский Ю. П. Структура и динамика молекулярных систем. Сб. ст. Вып. XII. Ч. 1. Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2005. С. 398.
29. Корилов А. П., Выгодский Я. С., Ямпольский Ю. П. // Высокомолекулярное соединение. А. 2001. Т. 43, №6. С. 1025–1034.

L. A. FEN'KO

### PHASE STATE OF POLYETHERSULFONE – ISO-PROPYL ALCOHOL – DIMETHYLACETAMIDE SYSTEM

#### Summary

The fragment of phase diagram of polyethersulfone – iso-propyl alcohol – dimethyl acetamide ternary system using the cloud point method, has been obtained. For the system studied, the upper critical solution temperature has been determined. Using the IR-spectroscopy, possibility of associate formation has been demonstrated.