

УДК 541.182.4+69

А.С.КОЖАМЖАРОВА, Т.К.ДЖУМАДИЛОВ

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ТЕТРАФЕНИЛБОРАТОМ НАТРИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ В ИЗОДОНОРНОЙ СРЕДЕ ЭТИЛАЦЕТАТ-АЦЕТОН

Физико-химическими методами исследованы особенности структурообразования молекулярных комплексов полиэтиленгликоля (ММ=15000) с тетрафенил-боратом натрия, полученных в изодонорной среде этилацетат-ацетон.

Известно, что в химических реакциях, протекающих в жидкой среде, растворитель является не только средой, но и реагентом. Основными параметрами, характеризующими свойства растворителя, являются диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, донорно-акцепторные числа и другие. Однако, как отмечается в [1], в процессе комплексообразования определяющим фактором является не диэлектрическая проницаемость растворителя, а специфика сольватации катионов и анионов.

Интерес к исследованию структуры комплексов полимерных эфиров и низкомолекулярных солей обусловлен тем, что существует взаимосвязь между свойствами, структурой, морфологией и прикладными свойствами полимерных материалов.

Донорно-акцепторные свойства растворителей характеризуют их химическую активность и являются характеристиками влияния природы растворителя на процессы в растворах. Поэтому представляло интерес изучить влияние природы растворителя на процесс структуро- и фазообразования комплексов полимерных эфиров с низкомолекулярными солями и их свойства.

Продукты этих взаимодействий представляют собой полимерные электролиты с высокой ионной проводимостью [2].

Одним из факторов, значительно влияющих на состав, морфологию и структуру комплексов, является природа смешанных растворителей.

Ранее нами методом оптической микроскопии и рентгеновской дифракции изучались особенности структуро- и фазообразования молекулярных комплексов в ряде смесей изодонорных растворителей [3]. Полученные результаты указывают на существование нескольких комплексов в таких растворителях.

В настоящей работе изучено влияние изодонорного растворителя этилацетат-ацетон на состав и структуру комплексов полиэтиленгликоль-тетрафенилборат натрия и обсуждены результаты исследований. Смесь этилацетат-ацетон является изодонорной, донорное число этилацетата DN-17,1 и ацетона DN-17,0.

В связи с этим анализируются структура и фазовые состояния молекулярных комплексов ПЭГ с тетрафенилборатом натрия (NaBPh_4), синтезированных в среде этилацетат-ацетон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соль тетрафенилбората натрия (NaBPh_4) (ч.д.а.) после дополнительной сушки.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ-15000) фирмы «Шухардт» (Германия) использовали после сушки при слабом вакууме.

Растворители этилацетат и ацетон очищали по методу [4].

Комpleксы синтезировали смешиванием растворов отдельных компонентов в обычных условиях. Растворитель выпаривали под вакуумом при комнатной температуре. Далее образцы выдерживали под вакуумом при 303-308К в течение нескольких суток для удаления оставшихся следов растворителя и доводили до постоянного веса.

Температуру плавления исходных компонентов и их молекулярных комплексов определяли с помощью оптического микроскопа «BOETIUS» фирмы «RAPIDO» (Dresden, Германия) при увеличении x 16.

Дифрактограммы на больших углах снимали на приборе ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при режиме работы 35 кВт, 20 мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было определено, что комплексы ПЭГ-щелочные соли, синтезированные в различных растворителях и, особенно в смеси ацетон-хлороформ, по своим свойствам существенно отличались от других [5].

Однако не были установлены причины образования комплексов с различными температурами плавления. Для установления влияния смеси растворителей в формировании морфологии и структуры твердых комплексов нами продолжены работы по изучению систем ПЭГ-тетрафенилборат натрия полученных в смеси этилацетат-ацетон.

Были получены твердые комплексы (ПЭГ-15000) с тетрафенилборатом натрия (NaBPh_4) в смеси этилацетат-ацетон.

Данные дифрактограмм систем ПЭГ-(NaBPh_4) приведены в таблице. По этим данным можно предположить существенное влияние природы смесей органических растворителей на структуру комплекса полиэтиленгликоля и тетрафенилбората натрия. В таблице представлены значения межплоскостных расстояний полимера и соли, а также кристаллических линий полимерных комплексов разного состава синтезированных из смеси этилацетат-ацетон при соотношениях 60:40 об. % и 40:60 об. %. В твердом комплексе системы ПЭГ- NaBPh_4 , полученной в смешанном растворителе этилацетат-ацетон при соотношении 60:40 об. % состава 4:1 наблюдается 5 кристаллических линий с $d=13,38; 9,40; 7,43; 6,80; 2,99$ Е. Рефлексы состава 6:1 $d=11,04; 9,40; 7,43; 6,80; 6,32; 5,53; 5,15; 3,76; 3,70; 3,53; 3,16; 2,45; 2,39$ Е и рефлексы состава 8:1 $d=7,43; 6,80; 5,53; 5,21; 4,71; 3,70; 3,22; 3,16; 3,07; 2,45; 2,39$ Е можно отнести к линиям комплекса, так как значительные различия в значениях интенсивности линий комплекса от интенсивности исходных компонентов доказывают, что эти полосы, несмотря на одинаковые значения межплоскостных расстояний, относятся к твердому комплексу.

В таблице показаны значения межплоскостных расстояний молекулярного комплекса ПЭГ- $\text{NaBPh}_4=2:1$, синтезированного в смеси этилацетат-ацетон растворителя состава 40:60 об. %. Как видно из таблицы, в комплексе наблюдается 4 рефлекса со значениями $d=11,04; 7,24; 3,08; 2,99$ Е. Кристаллические линии для состава 5:1 со значениями межплоскостных расстояний

$d=7,24; 4,81; 3,79; 3,72; 3,08$ Е повторяются в рефлексах исходных компонентов и комплекса. Рефлексы состава 8:1 при значениях $d=9,40; 7,24; 6,80; 6,23; 5,53; 4,84$ Е.

Анализ рентгеновской дифракции комплекса $\text{C}_{\text{II}}/\text{C}_{\text{C}}$ синтезированного при разных условиях и при составе смеси этилацетат-ацетон 60:40 об. % и 40:60 об. % показал, что рефлексы отражения молекулярных соединений, значительно отличаются. В обоих случаях, помимо полос исходных компонентов хорошо проявляются рефлексы новообразований.

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют о значительном влиянии природы среды на структуру комплексов. В смеси этилацетат-ацетон с большим содержанием этилацетата наблюдается увеличение чисел кристаллических линий, что указывает на разнообразие, обусловленное различной морфологией и составом твердых комплексов.

Для исследования структуры комплекса был приготовлен ряд смесей ПЭГ и NaBPh_4 разного стехиометрического соотношения в интервале 1:1-10:1 в смешанном растворителе этилацетат-ацетон разного состава 60:40 об. % и 40:60 об. %.

По данным рефлексоотражения видно, что помимо полос исходных компонентов выявляются новые дифракционные линии, что дает возможность предположить существование нескольких видов комплексных соединений.

Таким образом, на основании полученных дифрактограмм путем измерения суммарной интенсивности (ц) кристаллических полос исходных компонентов и молекулярного комплекса построена структурная диаграмма системы полимер-соль полученной из смеси этилацетат-ацетон состава 60:40 об. %.

На основе данных рентгеновской дифракции получена структурная диаграмма системы ПЭГ- NaBPh_4 (рис 1). Как свидетельствуют экспериментальные данные, структурная диаграмма характеризуется пятью кривыми. На рисунке 1, кривые 1 и 2 показывают изменение содержания полимера и соли в системе. Интенсивность кристаллических линий ПЭГ резко падает с ростом содержания второго компонента и при $\text{C}_{\text{II}}/\text{C}_{\text{C}}$ кристаллические линии полимера исчезают. Кристаллические рефлексы соли также уменьшаются и при соотношении ПЭГ: NaBPh_4 5:1 они не наблюдаются. Остальные кривые 3–5 относят-

Таблица. Рентгенодифрактометрические данные системы ПЭГ-(NaBPh₄), синтезированной в смеси этилацетат-ацетон при соотношениях 60:40 об. % и 40:60 об. %.

Этилацетат-ацетон 60:40 об. %						Этилацетат-ацетон 40:60 об. %					
Комплекс состава 4:1		Комплекс состава 6:1		Комплекс состава 8:1		Комплекс состава 2:1		Комплекс состава 5:1		Комплекс состава 8:1	
d, E	и	d, E	и	d, E	и	d, E	и	d, E	и	d, E	и
13,38	1,8	11,04	5,4	7,43	5,55	11,04	3,45	7,24	3,75	9,40	2,25
-	-	9,40	1,95	6,80	7,8	-	-	-	-	-	-
-	-	7,43	5,65	5,53	6,7	-	-	-	-	7,24	6,85
9,40	1,95	6,80	7,4	5,21	2,35	-	-	4,81	5,5	-	-
-	-	6,32	3,55	4,71	8,85	7,24	3,85	-	-	6,80	8,1
-	-	5,53	6,9	3,70	10,2	-	-	-	-	-	-
7,43	0,29	5,15	2,6	3,22	2,8	-	-	-	-	6,23	4,0
-	-	3,76	10,9	3,16	3,6	-	-	3,79	6,85	-	-
-	-	3,70	9,8	-	-	-	-	-	-	-	-
6,80	5,9	3,53	4,15	3,07	4,85	2,99	1,7	-	-	5,53	7,55
-	-	3,16	3,4	2,45	1,55	-	-	3,72	6,7	-	-
-	-	2,45	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-
2,99	1,95	2,39	1,3	2,39	1,4	3,08	1,65	3,08	2,95	4,84	9,45

ся к молекулярным комплексам, характеризующимся межплоскостными расстояниями со значениями $d=7,43; 6,80; 5,53; 5,21; 4,71; 3,70; 3,22; 3,16; 3,07; 2,45; 2,39$ E (кривая 3); набор межплоскостных расстояний со значениями $d=11,04; 9,40; 7,43; 6,80; 6,32; 5,53; 5,15; 3,76; 3,70; 3,53; 3,16; 2,45; 2,39$ E описывается кривой 4 и значения $d=13,38; 9,40; 7,43; 6,80; 2,99$ E относятся к кривой 5. Как видно из рисунка 1, эти кривые проходят через максимум и прерываются при определенных соотношениях системы ПЭГ – NaBPh₄. Максимумы на кривых 1 – ПЭГ: NaBPh₄ указывают на составы молекулярных комплексов.

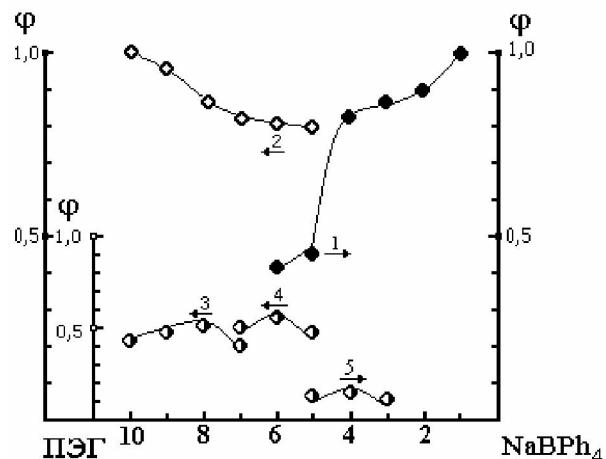


Рис. 1. Структурная диаграмма комплексов системы ПЭГ-NaBPh₄, полученных из этилацетат-ацетон при соотношении 60:40 об. %. 1-линия NaBPh₄, 2-линия ПЭГ, 3,4,5-линии молекулярных комплексов состава 4:1, 6:1 и 8:1

Далее были получены твердые комплексы системы полимер-соль из смесей этилацетат-ацетон при соотношениях 40:60 об. %.

По данным дифрактограммы построена структурная диаграмма (рис. 2). В этой системе дифракционные полосы ПЭГ (кривая 2) появляются, начиная только с исходного соотношения 4:1 (полимер-соль), а линии соли исчезают при соотношениях 7:1-10:1 (кривая 1). Максимальное содержание молекулярного комплекса соответствует составу 8:1 с аморфным гало при d и с набором межплоскостных расстояний с $d=9,40; 7,24; 6,80; 6,23; 5,53; 4,84$ E (кривая 3). Таким об-

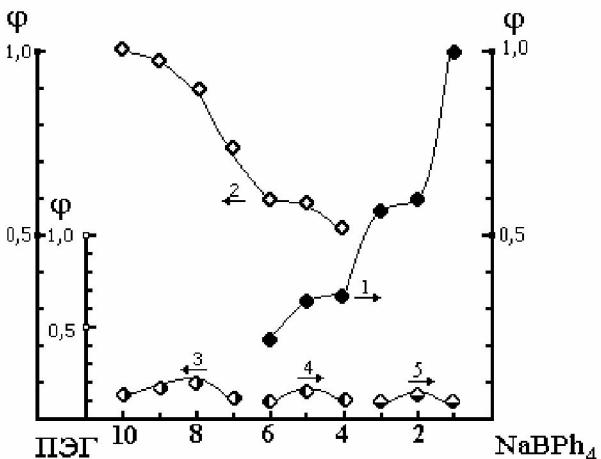


Рис. 2. Структурная диаграмма комплексов системы ПЭГ-NaBPh₄, полученных из этилацетат-ацетон при соотношении 40:60 об. %. 1-линия NaBPh₄, 2-линия ПЭГ, 3,4,5-линии молекулярных комплексов состава 2:1, 5:1 и 8:1

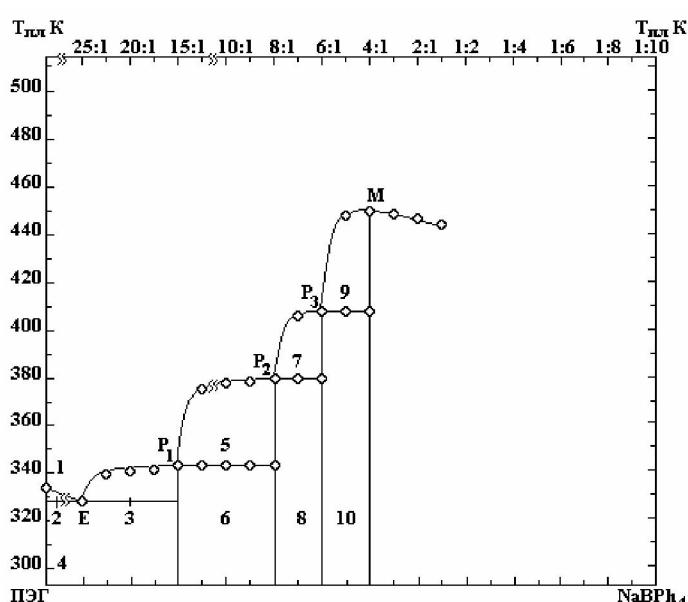


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ПЭГ (ММ=15000)– NaBP_4 , полученной в смешанном растворителе этилацетат–ацетон при соотношении 60:40 об. %

M – дистектическая точка, P_1 , P_2 , P_3 – перитектические точки, E – эвтектическая точка.

разом, в молекулярном комплексе состава 5:1 наблюдаются 5 кристаллических линий, 5:1 d=7,24: 4,81: 3,79: 3,72: 3,08 E. Из них 3 рефлекса характеризуются низкими интенсивностями, 1–средней, 1–высокой интенсивностью (кривая 4). Значения d=11,04: 7,24: 3,08: 2,99 E относятся к кривой 5.

Как видно из рисунка 2 эти кривые проходят через максимум и прерываются при определенных соотношениях системы ПЭГ– NaBP_4 . Кристаллические линии этих комплексов характеризуются высокими и средними интенсивностями.

Структурная диаграмма системы ПЭГ– NaBP_4 в области их молярного отношения от 1:1–10:1 показывает, что полимерные молекулы с низкомолекулярными соединениями образуют непрерывный ряд молекулярных соединений. По характеру изменения интенсивности дифракционных линий от составов компонентов можно судить о наличии двух кристаллических новообразований, отличающихся набором межплоскостных расстояний, относительной интенсивности и областью аморфного гало.

По данным рентгеноструктурного анализа видно, что кристаллические линии с одинаковыми межплоскостными расстояниями, отличающиеся по относительным интенсивностям, ука-

зывают на образование новых дифракционных полос.

Исходя из температур плавления твердых комплексов, была построена фазовая диаграмма.

Фазовая диаграмма системы ПЭГ– NaBP_4 полученной из смеси этилацетат–ацетон при соотношении 60:40 об. % указывает на наличие одной дистектической, трех перитектических и одной эвтектической точки. Фазовая диаграмма, характеризующая температуру плавления комплексов, полученных в этилацетат–ацетон при соотношении 40:60 об. % отличается от фазовой диаграммы комплексов, полученных из этилацетат–ацетон при соотношении 60:40 об. %. На диаграмме наблюдаются три перитектические, одна дистектическая и одна эвтектическая точка. Температура плавления комплексов, образованных в этилацетат–ацетон при соотношении 60:40 об. %, несколько ниже температур плавления комплексов, сформированных из смеси этилацетат–ацетон при соотношении 40:60 об. %.

Образование твердых растворов в системах с инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями усложняет диаграмму состояния. На ней появляются новые линии, а именно кривые солидуса твердых растворов других [6].

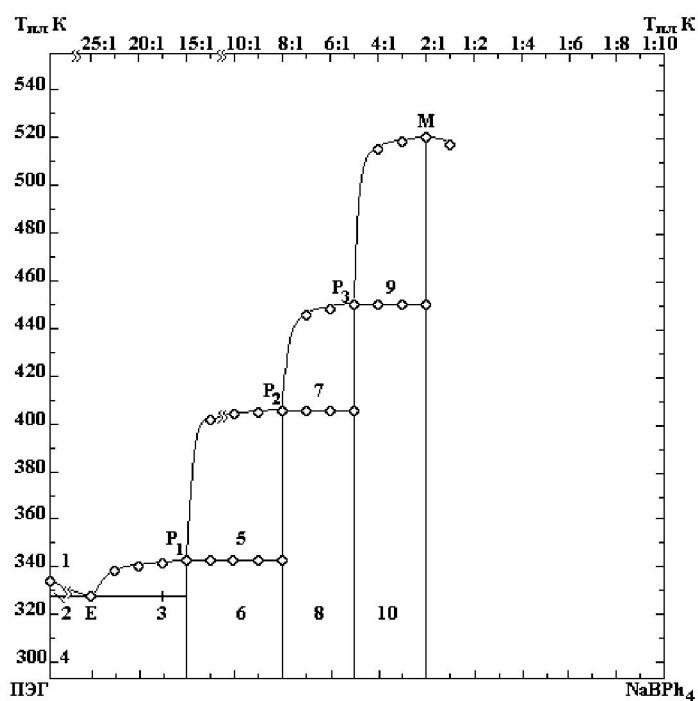


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы ПЭГ ($\text{MM}=15000$)– NaBPh_4 , полученной в смешанном растворителе этилацетат–ацетон при соотношении 40:60 об. %

M—дистектическая точка, P_1 , P_2 , P_3 —перитектические точки, E—эвтектическая точка.

Диаграмма состояния, построенная на основе данных температуры плавления комплексов ПЭГ– NaBPh_4 полученных из смеси этилацетат–ацетон при соотношении 60:40 об. % представлена на рисунке 1. Температура плавления ПЭГ 333 К. Температуры плавления полученных молекулярных комплексов сильно отличаются от $T_{\text{пп}}$ исходных компонентов, что указывает на формирование новых образований.

Полученные результаты свидетельствуют, что фазовая диаграмма характеризуется тремя перитектическими точками при соотношении 15:1 с $T_{\text{пп}} = 343 \text{ K}$, 8:1 с $T_{\text{пп}} = 380 \text{ K}$, 6:1 с $T_{\text{пп}} = 408 \text{ K}$ и одной дистектической точкой при соотношении 4:1 $T_{\text{пп}} = 448 \text{ K}$. Точка эвтектики наблюдается при соотношении 25:1 $T_{\text{пп}} = 328 \text{ K}$. Кривые ликвидусов и линии солидусов делят фазовую диаграмму на 10 областей.

В системе ПЭГ– NaBPh_4 , в области высокого содержания полимера наблюдается эвтектическая точка (E) с температурой плавления 328 К при составе 25:1. Область 1 выше кривой ликвидуса, отвечает жидкой фазе, т.е. расплаву. По точке E проводится прямая линия (линия соли-

дуса) параллельно оси абсциссе. Ниже этой кривой находятся две твердые фазы (область 4): кристаллы полимера и кристаллы МК₁(8:1). От точки E до точки P_1 температуры плавления твердых комплексов повышаются и в точке P_1 , которая является перитектической точкой, комплекс плавится инконгруэнтно, соответственно молекулярному комплексу состава 15:1. От точки P_1 до точки P_2 выделяются кристаллы молекулярного комплекса состава 15:1. Ниже линии проходящей от точки плавления полиэтиленгликоля до точки эвтектики (E) (область 2) находится жидкость сосуществующая с кристаллами ПЭГ. Через точку E проводится прямая до вертикальной линии, проведенной от точки P_1 и ниже этой прямой, т.е. на линии солидуса (область 4) находятся две твердые фазы: кристаллы ПЭГ и кристаллы промежуточного молекулярного комплекса, состав которого соответствует 15:1 P_1 с $T_{\text{пп}} = 343 \text{ K}$. От точки P_1 до точки P_2 температура плавления системы повышается и при соотношении 8:1 комплекс, характеризующийся перитектической точкой P_2 , плавится инконгруэнтно. Далее при соотношениях исходных компонентов от 13:1 до 4:1

фиксируются по две точки плавления, одна идет от перитектической точки P_1 по прямой линии. В точке перитектики P_2 при соотношении 8:1 температура плавления повышается по кривой ликвидуса и при соотношении 6:1 появляется третья перитектическая точка P_3 при соотношении с $T_{\text{пп}}=408$ К. Дистектическая точка M с $T_{\text{пп}}=448$ К наблюдается при соотношении 4:1. Таким образом, точка M соответствует молекулярному соединению МК. Ниже этой кривой (область 9) жидкость существует с кристаллами МК.

Фазовая диаграмма свидетельствует, что для системы ПЭГ (ММ=15000)- NaBPh_4 , полученной в смешанном растворителе этилацетат-ацетон при соотношении 60:40 об. % обнаружены молекулярные комплексы составов 8:1 и 6:1.

Для дальнейших исследований были получены твердые комплексы системы ПЭГ - NaBPh_4 , в смешанном растворителе этилацетат-ацетон при соотношении 40:60 об. %. Фазовая диаграмма (рис.4.), характеризующая температуру плавления комплексов системы ПЭГ- NaBPh_4 , полученной при соотношении этилацетат-ацетон 40:60 об. % отличается от фазовой диаграммы комплексов, полученных при соотношении 60:40 об. %. На второй фазовой диаграмме наблюдаются одна дистектическая, три перитектические и одна эвтектическая точки. Перитектические точки наблюдаются при соотношениях системы 15:1 P_1 ($T_{\text{пп}}=343$ К), 8:1 P_2 ($T_{\text{пп}}=405$ К) и 5:1 P_3 ($T_{\text{пп}}=450$ К). Дистектическая точка отвечает соотношению 2:1 M ($T_{\text{пп}}=520$ К). Точка эвтектики E наблюдается при соотношении 25:1 ($T_{\text{пп}}=328$). Температура плавления комплексов, образованных в смешанном растворителе этилацетат-ацетон состава 40:60 об. % несколько выше температур плавления комплексов, сформированных в смешанном растворителе этилацетат-ацетон состава 60:40 об. %. По точке E проводится прямая линия (линия солидуса) параллельно абсциссе. Ниже этой кривой находятся две твердые фазы (область 4): кристаллы полимера и кристаллы МК₁(8:1).

Кривая ликвидуса и линии солидусов делят фазовую диаграмму на десять областей. Область 1, выше кривой ликвидуса, отвечает жидкой фазе, т.е. расплаву. При соотношении 25:1 наблюдается эвтектическая точка E .

От точки $T_{\text{пэг}}$ до точки E выделяются кристаллы ПЭГ из расплава. Ниже линии проходя-

щей от точки плавления полиэтиленгликоля до точки эвтектики (E) (область 2) находится жидкость, сосуществующая с кристаллами ПЭГ. Через точку E проводится прямая до вертикальной линии, проведенной от точки P_1 и ниже этой прямой, т. е. на линии солидуса (область 4) находится две твердые фазы: кристаллы ПЭГ и кристаллы промежуточного молекулярного комплекса, состав которого соответствует 15:1 P_1 с $T_{\text{пп}}=343$ К. От точки P_1 до точки P_2 температура плавления твердых комплексов повышается и при соотношении 8:1 комплекс, характеризующийся перитектической точкой P_2 , плавится инконгруэнтно. Далее при соотношениях исходных компонентов от 13:1 до 2:1 фиксируются две точки плавления, одна идет от перитектической точки P_2 по прямой линии. Точки ниже основной кривой ликвидуса указывают на температуру плавления промежуточного молекулярного комплекса 8:1. В точке перитектики P_2 при соотношении 8:1 температура плавления повышается по кривой ликвидуса и при соотношении 5:1 наблюдается третья перитектическая точка P_3 с $T_{\text{пп}}=450$ К. Точка дистектики соответствует соотношению 2:1 с $T_{\text{пп}}=520$ К.

От точки P до точки M выделяются кристаллы молекулярного комплекса состава 8:1 (область 5).

Исходя из этих результатов, можно полагать, что в среде этилацетат-ацетон при соотношении 40:60 об. % система ПЭГ (ММ=15000)- NaBPh_4 образует комплексы состава 8:1 и 5:3.

Сопоставление фазовой диаграммы, построенной для комплекса ПЭГ (ММ=15000)- NaBPh_4 , полученной в смешанном растворителе этилацетат-ацетон при соотношении 60:40 об. % показывает, что диаграмма состояния комплексов ПЭГ (ММ=15000)- NaBPh_4 , полученная в смешанном растворителе этилацетат-ацетон (40:60 об. %) значительно отличается по точкам эвтектики, перитектики и дистектики, от полученной в смеси этилацетат-ацетон 60:40 об. %.

Таким образом, исследования комплексов, синтезированных с использованием смешанных растворителей разного состава, указывают на образование новых комплексных соединений, значительно отличающихся по структуре, составу и морфологии.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фиалков Ю.Я. Не только в воде. Л.: Химия, 1976.
2. Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А., Бектурганова Г.К. Ион-дипольные комплексы неионных полимеров - Алматы-2002, 18 с.
3. Джумадилов Т.К., Кошамжарова А.С., Бектуров Е.А. Структурообразование молекулярных комплексов системы полиэтиленгликоль-тетрафенилборат натрия в изодонорной смеси растворителей этилацетат-ацетон // Москва. Журнал “Пластические массы” 2008. №1 ?С. 34-38.
4. Вайсбергер., Э. Проскауэр., Дж. Риддик., Э. Тупс. Органические растворители. Москва: ИЛ, 1958. 520 с.

5. Rayne D.R., Wright P.V. Polymer, 1982. v. 23. p 690.
6. Аносов и Погодин. Основные начала физико-химического анализа. Москва, 1949. 410 с.

Резюме

Изодонорлы этилацетат-ацетон ортасында алынған полиэтиленгликольдің ($MM=15000$) натрий тетрафенилборатымен молекулалық комплекстерінің құрылым түзүнің негіздері физика-химиялық әдістермен анықталған.

Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова, г. Алматы Поступила 05.09.2008 г.