

УДК 544.015.3

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФОНА, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Т. В. ПЛИСКО¹⁺, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ¹, В. В. УСОСКИЙ¹, В. В. ВОЛКОВ², С. А. ПРАЦЕНКО¹¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, 119991, г. Москва, Россия

Изучено влияние концентрации и молекулярной массы (ММ) полиэтиленгликолей (ПЭГ) на фазовое состояние и вязкость трехкомпонентных систем полисульфон (ПСФ)–ПЭГ–N,N-диметилацетамид (ДМАА). Построен фрагмент диаграммы фазового состояния системы при постоянной концентрации ПСФ (20 мас.%). Установлено, что с увеличением молекулярной массы ПЭГ область существования гомогенных растворов уменьшается. В случае ПЭГ с ММ = 400 г·моль⁻¹ (ПЭГ-400) предельная концентрация, при которой возможно образование гомогенных 20 мас.%-ных растворов ПСФ при 25 °С составила 42 мас.%, для ПЭГ с ММ = 6000 г·моль⁻¹ (ПЭГ-6000) — 10 мас.%, а для ПЭГ с ММ = 40000 г·моль⁻¹ (ПЭГ-40000) — менее 5 мас.%. Показано, что в случае ПЭГ-40000 характерно наличие верхней критической температуры смешения (ВКТС) и нижней критической температуры смешения (НКТС) в интервале температур 0–165 °С, при этом НКТС расположена выше ВКТС, что характерно в случае НКТС первого рода и, возможно, связано с тем, что систему «ПСФ–ПЭГ–ДМАА», можно рассматривать не только как систему «полимер–растворитель–осадитель», как в случае ПЭГ-400, но и как систему «полимер 1 – полимер 2 – растворитель» для более высокомолекулярных ПЭГ. В этом случае смещение критической температуры смешения в область более низких концентраций ПЭГ обусловлено несовместимостью полимеров. При постоянной концентрации ПЭГ в растворе (5–15 мас.%) зависимость вязкости от ММ носит сложный характер: наблюдается увеличение вязкости при переходе от ПЭГ-400 к ПЭГ-1000, в интервале молекулярных масс 1000–6000 г·моль⁻¹ вязкость растворов практически не изменяется, а при дальнейшем увеличении молекулярной массы наблюдается резкий рост вязкости. Сопоставление данной зависимости с диаграммой фазового состояния свидетельствует о том, что характер изменения вязкости растворов может быть связан с понижением совместимости полимерных компонентов в растворе.

Ключевые слова: полисульфон, полиэтиленгликоль, вязкость, фазовое состояние, нижняя критическая температура смешения, верхняя критическая температура смешения.

PHASE DIAGRAM ANALYSIS AND VISCOSITY OF POLYSULFONE SOLUTIONS CONTAINING POLYETHYLENE GLYCOL OF VARIOUS MOLECULAR WEIGHTS

Т. В. ПЛИСКО¹⁺, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ¹, В. В. УСОСКИЙ¹, В. В. ВОЛКОВ², С. А. ПРАЦЕНКО¹¹ Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Surganov street, 13, 220072, Minsk, Belarus² A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect, 29, 119991, Moscow, Russia

The effect of the concentration and molecular weights (MW) of polyethylene glycols (PEG) on the phase state and viscosity of the three-component polysulfone (PSF)–PEG–N,N-dimethylacetamide (DMAA) systems was studied. The fragment of the phase diagram of the multicomponent system was obtained at the constant PSF concentration (20 wt.%). As the PEG MW increases the region at the phase diagram where homogeneous so-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: plisko.v.tatiana@gmail.com

lutions exist was found to decrease. The threshold PEG-400 concentration at which formation of homogeneous 20 wt.% PSF solutions occurred was 42 wt.%, for PEG-6000 — 10 wt.%, and for PEG-40 000 — less than 5 wt.%. It was shown that in case of PEG-40000, the upper critical solution temperature (UCST) and lower critical solution temperature (LCST) were observed at the temperature range 0–165 °C. It was noted that LCST located above the UCST, which was typical for the first order LCST. It is possibly due to the fact that the “PSF–PEG–DMAA” system can be considered not only as a “polymer–solvent–precipitant” system as in case of PEG-400, but also as a “polymer-1–polymer-2–solvent” system for higher molecular weight PEG and the shift of the critical solution temperatures to the region of lower PEG concentrations was due to polymer incompatibility. At the constant PEG concentration in the PSF solution (5–15 wt.%), the viscosity dependence of MM was complex: the increase of the solution viscosity was observed upon transfer from PEG-400 to PEG-1000; in the range of PEG MW 1000–6000 g·mole⁻¹ the solution viscosity was constant, the further increase of the molecular weight resulted in the sharp viscosity increase. The comparison of this dependence with the phase diagram indicated that the changes in the solution viscosity may be attributed to the decrease of the polymer compatibility.

Keywords: polysulfone, polyethylene glycol, viscosity, phase state, upper critical solution temperature, lower critical solution temperature

Введение

Анализ диаграмм фазового состояния полимерных систем является необходимой процедурой при переработке растворов полимеров в волокна, пленки и полупроницаемые мембраны [1]. Термодинамическое описание процесса формирования полимерных пористых структур позволяет предсказать, при каких условиях (температура, состав) происходит разделение системы на две фазы. Поскольку изменения структуры мембраны определяются как термодинамическими, так и кинетическими факторами, наиболее целесообразно использовать для формования мембран состав раствора, который находится вблизи границы фазового разделения [2, 3]. С этой целью в раствор полимера вводится так называемый порообразователь.

При получении полупроницаемых полимерных мембран методом инверсии фаз используют как низкомолекулярные, так и полимерные порообразователи [2–21]. Добавление порообразователя к мембранообразующему полимеру обеспечивает в ряде случаев перевод формовочного раствора в область, близкую к бинадали или в метастабильное состояние [1].

Результаты многочисленных исследований указывают на то, что введение добавок полимеров и олигомеров в систему полимер–растворитель оказывает существенное влияние на формирование структуры мембран, и, соответственно, определяет их проницаемость [7–22]. Анализ литературы показал, что полиэтиленгликоли (ПЭГ) различных ММ являются распространенными добавками для получения мембран для микро-, ультра-, нанофильтрации, диализа и обратного осмоса на основе различных полимеров [7–21]. С использованием ПЭГ различной ММ получены мембраны на основе различных полимерных систем: ацетат целлюлозы–уксусная кислота [7], нейлон 12-м–крезол [8], полиэфирсульфон (ПЭС)–N-метил-2-пирролидон (МП) [9, 10], полиакрилонитрил–N,N-диметилсульфоксид

[11], ПЭС–N,N-диметилформамид (ДМФА) [12], полисульфон (ПСФ)–МП [13–16], ПСФ–N,N-диметилацетамид (DMAA) [15, 16], поливинилиденфторид–со-гексафторпропилен–МП [17], полиэфиримид–МП [18], поликарбонат–хлороформ [19], поливинилхлорид–МП [20], ПСФ–МП/DMAA [21].

Добавки ПЭГ приводят к изменению качества растворителя по отношению к мембранообразующему полимеру, являются эффективными регуляторами вязкости и термодинамических свойств формовочной композиции, которые определяют кинетику процесса инверсии фаз при получении мембран [16, 21], что обеспечивает возможность эффективного регулирования размера макрополостей в субструктуре мембраны, пористости, размера и взаимосвязанности пор, а также шероховатости и гидрофильности поверхности селективного слоя мембран [11, 12].

Выявлено существенное влияние ММ и концентрации ПЭГ на структуру и транспортные свойства мембран на основе полисульфонов [9, 10, 12–16].

Влияние низкомолекулярных ПЭГ (200, 400 и 600 г·моль⁻¹) на структуру мембран из ПЭС исследовали в [12]. Выявлены существенные различия влияния добавок низкомолекулярных ПЭГ в формовочные растворы на структуру и свойства ультрафильтрационных мембран, полученных из системы ПЭС–ДМФА–ПЭГ [12]. Показано, что увеличение концентрации ПЭГ-200 с 5 до 25 мас.% приводит к уменьшению размера макрополостей в субструктуре мембраны и снижению удельной производительности мембран по воде, в то время как для ПЭГ-400 и ПЭГ-600 наблюдается обратная зависимость, при этом наблюдается возрастание шероховатости поверхности селективного слоя мембран. В отличие от системы ПЭС–ДМФА–ПЭГ [12], для композиций полиэфиримид–МП–ПЭГ, установлено уменьшение размера пор селективного слоя мембран, полученных с использованием ПЭГ-400 [18].

В работах [14, 15] изучали влияние ММ ПЭГ (400, 6000, 20000 г·моль⁻¹) на структуру и транспортные свойства асимметричных мембран из ПСФ, полученных с использованием МП и ДМАА в качестве растворителей. Установлено, что добавка ПЭГ любой молекулярной массы подавляет образование макрополостей в пористой матрице, что повышает прочность мембран. При увеличении ММ ПЭГ наблюдалось образование более шероховатой поверхности селективного слоя мембраны, причиной чего считали более низкую подвижность высокомолекулярного ПЭГ на начальной стадии инверсии фаз, что обеспечивает нуклеационный механизм фазового распада полимерного раствора. С увеличением ММ ПЭГ средний размер пор в целом уменьшается, а пористость мембраны возрастает, что в результате приводит к увеличению удельной производительности по воде [14].

В [16] исследовали влияние ММ ПЭГ в интервале 600–150000 г·моль⁻¹ на структуру и свойства полуволоконных микрофильтрационных мембран, полученных из системы ПСФ–МП–ПЭГ комбинацией мокрого формования и осаждения из паровой фазы. Установлено, что вязкость формовочных композиций особенно резко возрастает при увеличении ММ ПЭГ свыше 20000 г·моль⁻¹. При переходе от ПЭГ-600 к полиоксиэтилену с ММ 150000 г·моль⁻¹ удельная производительность мембран по воде возрастает с 160 до 8260 л·м⁻²·ч⁻¹, что связано с увеличением размера пор селективного слоя. Отмечается, что образование макрополостей в субструктуре мембраны наблюдается только для ПЭГ-600, в то время как для более высокомолекулярных продуктов характерно образование губчатой субструктуры мембран.

Таким образом, несмотря на обилие работ по изучению влияния ММ и концентрации ПЭГ на свойства мембран, экспериментальные данные во многом противоречивы. На наш взгляд, это связано с отсутствием систематических исследований фазового состояния трехкомпонентных систем на основе ПСФ, содержащих добавки ПЭГ.

Цель работы — исследование фазового состояния и вязкостных свойств растворов ПСФ в ДМАА с добавками ПЭГ различной ММ.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являются растворы ПСФ в ДМАА с добавками ПЭГ различной ММ (400, 1000, 2000, 6000, 20000, 40000 г·моль⁻¹).

В качестве исходных веществ для получения полимерных растворов использовали ПСФ марки Ultrason S 6010 (ММ = 4,5–5,5 × 10⁴ г·моль⁻¹, BASF, Германия), ДМАА (BASF, Германия, степень чистоты 99,8%), ПЭГ с ММ 400 г·моль⁻¹ (BASF, Германия), 1000 г·моль⁻¹, 2000 г·моль⁻¹, 6000 г·моль⁻¹ (Sigma-Aldrich), 4000 г·моль⁻¹ (Merck, Германия), 20000 и 40000 г·моль⁻¹ (Fluka). Химическая формула ПСФ представлена на рис. 1.

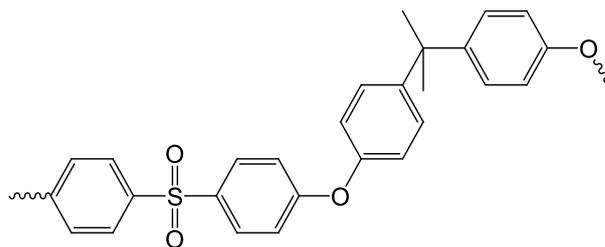


Рисунок 1 — Химическая формула ПСФ
Fig. 1 — Chemical formula of polysulfone (PSF)

Были приготовлены растворы ПСФ в ДМАА с концентрацией ПСФ 20 мас.%, в которых концентрацию ПЭГ варьировали от 0 до 45 мас.%. Растворы ПСФ в ДМАА с добавками ПЭГ готовили в круглодонной колбе при перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки (IKA RW 20 Digital, Германия). Температура приготовления растворов составляла $T = 120$ °С, время приготовления 3 часа, скорость перемешивания 500–600 об·мин⁻¹.

Фазовое состояние растворов при различных температурах оценивали визуально по изменению мутности. Для этого серию растворов помещали в термостат и нагревали с постоянной скоростью с интервалом 5 °С, выдерживая при каждой температуре в течение 90 мин.

Для измерения динамической вязкости (η) концентрированных растворов использовали ротационный вискозиметр Brookfield DV III-Ultra. Измерения для каждого из растворов проводились при температурах 25 °С, 40 °С и 60 °С.

Теплоту активации вязкого течения (ΔH) растворов определяли по тангенсу угла наклона прямой $\ln \eta = f(1/T)$ для трех значений температуры ($T = 25$ °С, 40 °С и 60 °С) [22] по формуле (1):

$$\Delta H = 2,303 \times R \times \frac{d \ln \eta}{d(1/T)} / 1000 \quad (1),$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹, T — температура, К, η — динамическая вязкость раствора, Па·с.

Результаты и их обсуждение

Фрагмент фазовой диаграммы для 20 мас.% растворов ПСФ с добавками ПЭГ различной ММ представлен на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что в диапазоне ММ ПЭГ 400–1000 (lgM = 2,6÷3,0) растворы остаются гомогенными вплоть до концентраций ПЭГ 41–42 мас.%, что соответствует соотношению ДМАА:ПЭГ = 1:1. При повышении концентрации ПЭГ происходит фазовое разделение «жидкость–жидкость». По сравнению с аналогичными растворами в МП предельная концентрация ПЭГ существенно ниже и достигает 55–60 мас.% [13–16], а массовое отношение МП:ПЭГ для 20 мас.% растворов ПСФ составляет 1:3. Это связано с тем, что МП является термодинамически лучшим растворителем для ПСФ, чем ДМАА [23]. С увеличением ММ ПЭГ область суще-

ствования гомогенных растворов резко сужается. В случае ПЭГ с $MM=6000$ (ПЭГ-6000) ($\lg M = 3,8$) предельная концентрация, при которой возможно образование стабильных гомогенных растворов при комнатной температуре составила 10 мас.%, а для ПЭГ с $MM=40000$ г·моль⁻¹ (ПЭГ-40000) ($\lg M = 4,6$) — менее 5 мас.%.

с, мас.% (ПЭГ)

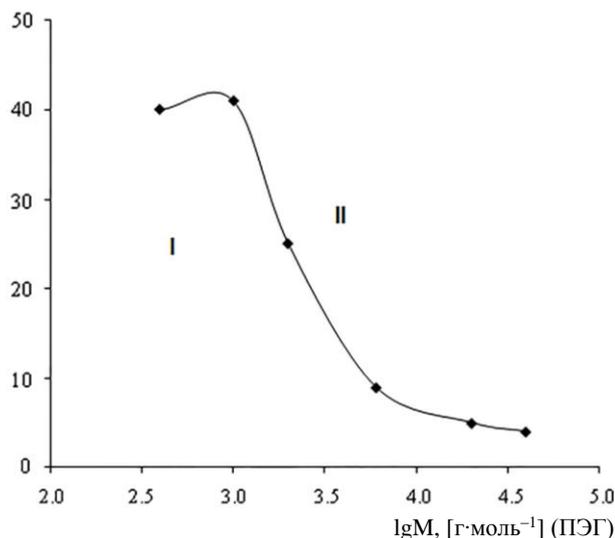
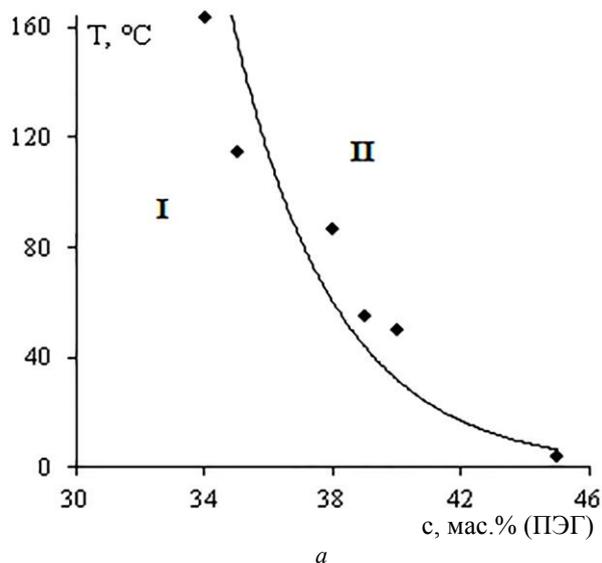


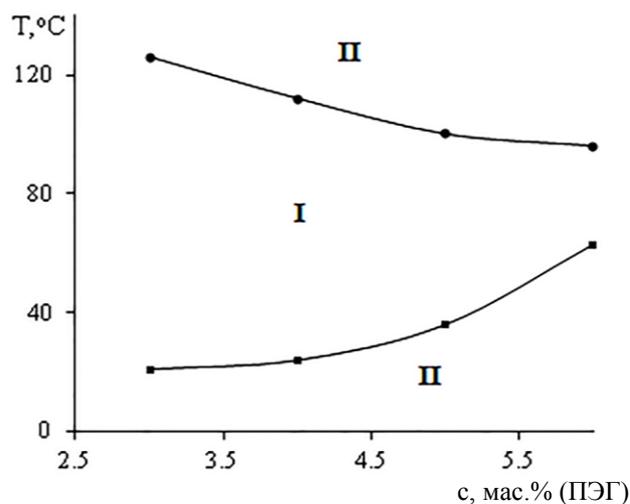
Рисунок 2 — Фрагмент диаграммы фазового состояния растворов ПСФ с концентрацией 20 мас. % в ДМАА с добавками ПЭГ различной ММ при $T = 25$ °С: I — область однофазных растворов, II — область двухфазных систем

Fig. 2 — Fragment of the phase diagram of 20 wt.% PSF solutions in N,N-dimethylacetamide (DMAA) with the polyethylene glycol (PEG) additives of different molecular weight at $T = 25$ °С: I — region of one-phase solutions, II — region of two-phase systems

На рис. 3 представлены фрагменты диаграммы фазового состояния системы ПСФ–ПЭГ–ДМАА для ПЭГ-400 (а) и ПЭГ-40000 (б). Установлено, что для ПЭГ с молекулярной массой 6000 г·моль⁻¹ и более с



а



б

Рисунок 3 — Фрагмент диаграммы фазового состояния системы ПСФ–ПЭГ–ДМАА: а – ПЭГ-400, б – ПЭГ-40000. Концентрация ПСФ – 20 мас.%. I – область однофазных растворов, II – область двухфазных систем

Fig. 3 — Fragment of the phase state diagram of the system PSF-PEG-DMAA: а – PEG-400, б – PEG-40000. PSF concentration – 20 wt.%. I – region of one-phase solutions, II – region of two-phase systems

повышением концентрации ПЭГ образование гомогенных растворов возможно только в определенном интервале температур. Так, для растворов, содержащих 5 мас.% ПЭГ-40000, гомогенный раствор образуется только в интервале температур 35–100 °С (рис. 3, б). При охлаждении раствора или нагревании свыше 100 °С, происходит его помутнение, а при последующем хранении при заданной температуре ($T < 35$ °С или $T > 100$ °С) — разделение на две жидкие фазы. При снижении концентрации ПЭГ-40000 до 4 мас.% соответствующий температурный интервал существования гомогенных растворов расширяется до 24–112 °С (рис. 3, б), а при увеличении концентрации как ПСФ, так и ПЭГ область совместимости сужается. Это свидетельствует о том, что исследуемая система относится к объектам, имеющим одновременно верхнюю (ВКТС) и нижнюю (НКТС) критические температуры смешения. Ранее было установлено [24], что для трехкомпонентной системы ПСФ–ПЭГ-400–ДМАА также характерны ВКТС и НКТС в интервале температур 0–165 °С. Однако, положение бинадали, отвечающей ВКТС для системы ПСФ–ПЭГ-400–ДМАА, удалось определить только в случае разбавленных растворов ПСФ и растворов средней концентрации (до 15 мас.% ПСФ), при этом для 15 мас.% ПСФ бинадаль, отвечающая ВКТС, находится в области отрицательных температур [24].

Специфической особенностью системы ПСФ–ПЭГ–ДМАА, является взаимное расположение ВКТС и НКТС. По классификации С. П. Папкина [25] такое расположение характерно в случае НКТС первого рода и, возможно, связано с тем, что систему ПСФ–ПЭГ–ДМАА, можно рассматривать не только как систему «полимер–растворитель–осадитель» как в случае ПЭГ-400, но и как систему «полимер 1 – полимер 2 –растворитель» для более высокомолекулярных продуктов.

Известно, что совместимость двух полимеров является скорее исключением, чем правилом, а степень совместимости уменьшается с ростом ММ компонентов. По-видимому, именно это является причиной резкого смещения бинодали, отвечающей НКТС, в область относительно низких концентраций для ПЭГ-40000 по сравнению с ПЭГ-400 (рис. 3, а, б) и ее сдвиг вверх по оси температур.

Результаты вискозиметрических исследований гомогенных составов (область I на рис. 2, 3) представлены на рис. 4.

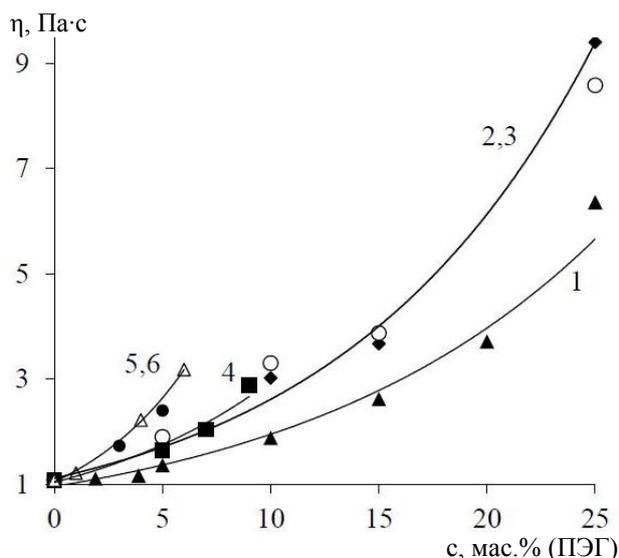


Рисунок 4 — Зависимость вязкости 20 мас.% растворов ПСФ от концентрации ПЭГ при $T = 25\text{ °C}$: 1 – ПЭГ-400, 2 – ПЭГ-1000, 3 – ПЭГ-2000, 4 – ПЭГ-6000, 5 – ПЭГ-20000, 6 – ПЭГ-40000.

Fig. 4 — Dependence of the viscosity of 20 wt.% PSF solutions on PEG concentration at $T = 25\text{ °C}$: 1 – PEG-400, 2 – PEG-1000, 3 – PEG-2000, 4 – PEG-6000, 5 – PEG-20000, 6 – PEG-40000.

Установлено, что с увеличением концентрации ПЭГ, независимо от его ММ, вязкость растворов закономерно увеличивается, что связано с ухудшением качества растворителя для ПСФ. С ростом концентрации ПЭГ в растворе увеличивается плотность пространственной сетки зацеплений, что приводит к экспоненциальному росту вязкости.

При постоянной концентрации ПЭГ влияние ММ на вязкость растворов не однозначно, и иллюстрируется графиком зависимости на рис. 5. Как правило, увеличение ММ одного из полимеров в растворе сопровождается закономерным возрастанием вязкости. Это зафиксировано для многих полимерных систем [16, 21, 26]. В частности, для растворов ПСФ в МП наблюдался монотонный рост вязкости в диапазоне молекулярных масс ПЭГ 600–150000 $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ [16].

Для исследуемой системы ситуация более сложная. При концентрации ПЭГ 5 мас.% зависимость вязкости растворов от ММ ПЭГ имеет два выраженных участка. На первом участке — в интервале ММ 400–6000 $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($\lg M = 2,6\div 3,8$) вязкость растворов изменяется незначительно и находится в диапазоне 1,4–1,8 Па·с, притом основное повышение вязкости наблюдается при переходе от ПЭГ-400 (1,4 Па·с)

($\lg M = 2,6$) к ПЭГ-1000 (1,65 Па·с) ($\lg M = 3,0$). Вязкость растворов в диапазоне ММ ПЭГ 1000–6000 $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($\lg M = 3,0\div 3,8$) находится в узком интервале 1,65–1,8 Па·с. При увеличении ММ ПЭГ свыше 6000 $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($\lg M = 3,8$), наблюдается резкий рост вязкости. Сопоставление данной зависимости с диаграммой фазового состояния (рис. 3) свидетельствует о том, что различный характер изменения вязкости растворов может быть связан с понижением совместимости полимерных компонентов в растворе.

О понижении совместимости компонентов в растворе свидетельствует и изменение теплоты активации вязкого течения (ΔH) растворов ПСФ в зависимости от ММ ПЭГ (рис. 6). Так, для ПЭГ-400–ПЭГ-6000 ($\lg M = 2,6\div 3,8$) значения ΔH практически одинаковы, для ПЭГ-20000 ($\lg M = 4,3$) наблюдается увеличение значения ΔH , а ее уменьшение при переходе к ПЭГ-40000 ($\lg M = 4,6$) связано с фазовым разделением данного состава и образованием эмульсии.

При повышении концентрации ПЭГ до 10–15 мас.% область существования гомогенных растворов ограничена интервалом ММ ПЭГ 400–4000 $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($\lg M = 2,6\div 3,6$), в связи с этим, область резкого повышения вязкости для более высокомолекулярных ПЭГ ($M > 6000\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) зафиксировать не удалось. Однако, для этих концентраций ПЭГ в растворе более выражены различия в вязкости растворов при переходе от ПЭГ-400 ($\lg M = 2,6$) к ПЭГ-1000 ($\lg M = 3,0$) – ПЭГ-4000 ($\lg M = 3,6$). Как видно из рис. 5, вязкость растворов с 10%-ной добавкой ПЭГ резко возрастает при переходе от ПЭГ-400 к ПЭГ-1000 и ПЭГ-2000 ($\lg M = 3,3$), а затем при повышении ММ ПЭГ до 4000 ($\lg M = 3,6$) уменьшается. Аналогичная зависимость наблюдается и для 15 мас.% содержания ПЭГ, за исключением того, что состав ПСФ:ПЭГ-4000:ДМАА = 20:15:65 находится практически на бинодали, т.е. на границе совместимости компонентов.

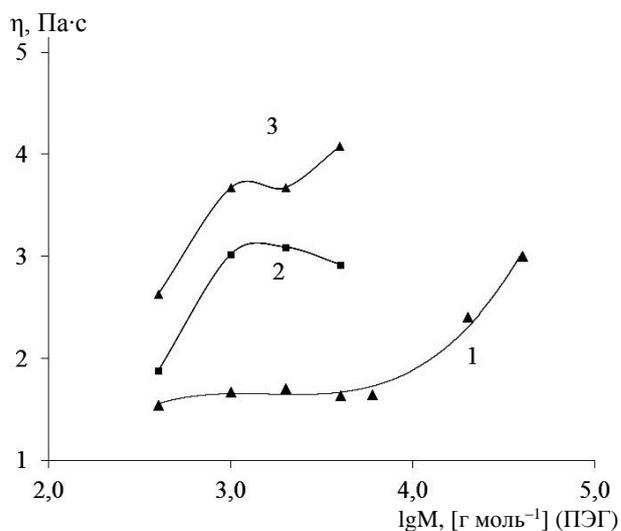


Рисунок 5 — Зависимость вязкости растворов состава ПСФ–ПЭГ–ДМАА от ММ ПЭГ при $T = 25\text{ °C}$. Концентрация ПЭГ, мас.%: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15

Fig. 5 — Viscosity of the PSF-PEG-DMAA solutions versus PEG molecular weight at $T = 25\text{ °C}$. PEG concentration, wt.%: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15.

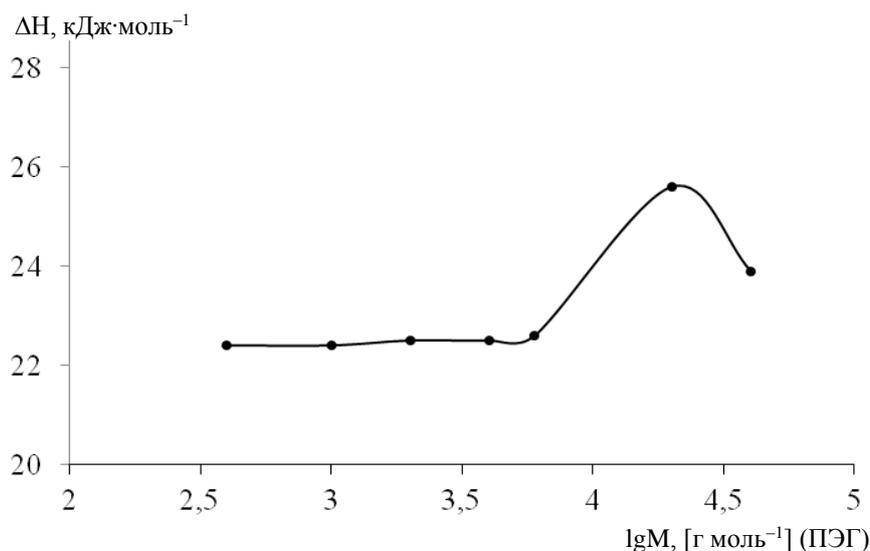


Рисунок 6 — Зависимость теплоты активации вязкого течения 20 мас.% растворов ПСФ от молекулярной массы ПЭГ. Концентрация ПЭГ — 5 мас.%

Fig. 6 — Dependence of the enthalpy of the viscous flow activation (ΔH) of the 20 wt.% PSF solutions on PEG molecular weight. PEG concentration — 5 wt.%

Заключение

Для трехкомпонентной системы ПСФ–ПЭГ–ДМАА установлено существование ВКТС и НКТС в экспериментально достижимом интервале температур. При этом НКТС расположена выше ВКТС, что является специфической особенностью данной системы. С увеличением ММ ПЭГ область существования гомогенных растворов сужается. В случае ПЭГ-400 предельная концентрация, при которой возможно образование гомогенных 20 мас.% растворов полисульфона, при комнатной температуре составила 42 мас.%, для ПЭГ-6000 — 10 мас.%, а для ПЭГ-40000 — менее 5 мас.%. Это характерно в случае нижней критической температуры смешения первого рода (НКТС-1) и, возможно, связано с тем, что систему «ПСФ–ПЭГ–ДМАА», можно рассматривать не только как систему «полимер–растворитель–осадитель» (как в случае ПЭГ-400), но и как систему «полимер 1–полимер 2–растворитель» (для более высокомолекулярных продуктов). Смещение критической температуры смешения в область более низких концентраций ПЭГ обусловлено несовместимостью полимеров. При постоянной концентрации ПЭГ (5–15 мас.%) зависимость вязкости от ММ носит сложный характер и определяется как концентрацией, так ММ ПЭГ. Сопоставление данной зависимости с диаграммой фазового состояния свидетельствует, что различный характер изменения вязкости растворов может быть связан с понижением совместимости полимерных компонентов в растворе.

Благодарность

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-49-00101). Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич, В. В. Усоский и В. В. Волков благодарят РНФ за финансовую поддержку.

Обозначения

ВКТС — верхняя критическая температура смешения; ДМАА — N,N-диметилацетамид; ДМФА — N,N-диметилформамид; ММ — молекулярная масса; МП — N-метил-2-пирролидон; НКТС — нижняя критическая температура смешения; ПСФ — полисульфон; ПЭГ — полиэтиленгликоль; ПЭГ-400 — полиэтиленгликоль с ММ = 400 г·моль⁻¹; ПЭГ-1000 — полиэтиленгликоль с ММ = 1000 г·моль⁻¹; ПЭГ-2000 — полиэтиленгликоль с ММ = 2000 г·моль⁻¹; ПЭГ-6000 — полиэтиленгликоль с ММ = 6000 г·моль⁻¹; ПЭГ-20000 — полиэтиленгликоль с ММ = 20000 г·моль⁻¹; ПЭГ-40000 — полиэтиленгликоль с ММ = 40000 г·моль⁻¹; ПЭС — полиэфирсульфон; lg M — логарифм молекулярной массы; R, Дж·моль⁻¹К⁻¹ — универсальная газовая постоянная; ΔH , кДж·моль⁻¹ — теплота активации вязкого течения; η , Па·с — динамическая вязкость раствора.

Литература

1. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981. 272 с.
2. Laninovic V. Relationship between type of nonsolvent additive and properties of polyethersulfone membranes // Desalination, 2005, vol. 186, pp. 39–46.
3. Madaeni S. S., Rahimpour A., Barzin J. Preparation of polysulfone ultrafiltration membranes for milk concentration: effect of additives on morphology and performance // Iranian Polymer Journal, 2005, vol. 14, no 5, pp. 421–428.
4. Barth C. et. al. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance // J. Memb. Sci., 2000, vol. 169, pp. 287–299.
5. Boom R. M., Wlenk I. M., Boomgaard Th., Smolders C. A. Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive // J. Memb. Sci., 1992, vol. 73, pp. 277–292.
6. Wang D., Li K., Teo W. K. Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives // J. Memb. Sci., 2000, vol. 178, pp. 13–23.

7. Idris A, Yet L. K. The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate asymmetric dialysis membrane performance // *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 280, pp. 920–927.
8. Cha B. J., Char K., Kim J.-J., Kim S. S., Kim C. K. The effects of diluent molecular weight on the structure of thermally-induced phase separation membrane // *J. Membr. Sci.*, 1995, vol. 108, pp. 219–229.
9. Torrestiana-Sanchez B., Ortiz-Basurto, R. I., Brito-De La Fuente E. Effect of nonsolvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes // *J. Membr. Sci.*, 1999, vol. 152, pp. 19–28.
10. Liu Y., Koops G. H., Strathmann H. Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution // *J. Membr. Sci.*, 2003, vol. 223, pp. 187–199.
11. Wu Q.-Y., Liu B.-T., Li M., Wan L.-S., Xu Z.-K. Polyacrylonitrile membranes via thermally induced phase separation: Effects of polyethylene glycol with different molecular weights // *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 437, pp. 227–236.
12. Idris A., Zain N. M., Noordin M. Y. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives // *Desalination*, 2007, vol. 207, pp. 324–339.
13. Yunos M. Z., Harun Z., Basri H., Ismail A. F. Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes: Effect of polyethylene glycol (PEG) // *Desalination*, 2014, vol. 333, pp. 36–44.
14. Chakrabarty B., Ghoshal A. K., Purkait M. K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties // *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 309, pp. 209–221.
15. Chakrabarty B., Ghoshal A. K., Purkait M. K. SEM analysis and gas permeability test to characterize polysulfone membrane prepared with polyethylene glycol as additive // *J. Colloid and Interface Sci.*, 2008, vol. 320, pp. 245–253.
16. Ohya H., Shiki S., Kawakami H. Fabrication study of polysulfone hollow-fiber microfiltration membranes: Optimal dope viscosity for nucleation and growth // *J. Membr. Sci.*, 2009, vol. 326, pp. 293–302.
17. Wongchitphimon S., Wang R., Jiratananon R., Shi L., Loh C. H. Effect of polyethylene glycol (PEG) as an additive on the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes // *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 369, pp. 329–338.
18. Kim I.-C., Lee K.-H. Effect of poly(ethylene glycol) 200 on the formation of a polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation // *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 230, pp. 183–188.
19. Deniz S. Characteristics of polycarbonate membranes with polyethylene glycol prepared via dry/wet-phase inversion methods // *Desalination*, 2006, vol. 200, pp. 42–43.
20. Farahani M. H. D. A., Rabiee H., Vatanpour V., Borghe S. M. Fouling reduction of emulsion polyvinylchloride ultrafiltration membranes blended by PEG: the effect of additive concentration and coagulation bath temperature // *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57.26, pp. 11931–11944.
21. Zheng Q.-Z., Wang P., Yang Y.-N. Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by PEG introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion process // *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 279, pp. 230–237.
22. Тагер А. А., Ботвинник Г. О. Активационные параметры вязкого течения и структура концентрированных растворов полимеров // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 1974. Т. 26. № 6. С. 1284–1288.
23. Бильдюкевич, А. В., Плиско Т. В., Пикуцкая Е. С. Влияние растворителя на свойства растворов смесей полисульфона и полиэфирсульфона // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2013. Т. 55. № 6. С. 697–703.
24. Фенько Л. А., Бильдюкевич А. В. Фазовое состояние системы полисульфон–полиэтиленгликоль–диметилацетамид // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2013. Т. 55, № 2. С. 141–148.
25. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971. 362 с.
26. Древалъ В. Е. Реология концентрированных растворов полимеров // *Реология (полимеры и нефть): сб. науч. тр. / отв. ред. Г. В. Виноградов.* Новосибирск, 1977. 402 с.

References

1. Papkov S. P. *Ravnovesie faz v sisteme polymer-rastvoritel'* [Phase equilibrium in the polymer-solvent system]. Moscow: Khimiya Publ., 1981. 272 p.
2. Laninovic, V. Relationship between type of nonsolvent additive and properties of polyethersulfone membranes. *Desalination*, 2005, vol. 186, pp. 39–46.
3. Madaeni S. S., Rahimpour A., Barzin J. Preparation of polysulfone ultrafiltration membranes for milk concentration: effect of additives on morphology and performance. *Iranian Polymer Journal*, 2005, vol. 14, no 5, pp. 421–428.
4. Barth C. et. al. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 169, pp. 287–299.
5. Boom R. M., Wlenk I. M., Boomgaard Th., Smolders C. A. Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive. *J. Membr. Sci.*, 1992, vol. 73, pp. 277–292.
6. Wang D., Li K., Teo W. K. Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives. *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 178, pp. 13–23.
7. Idris A, Yet L. K. The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate asymmetric dialysis membrane performance. *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 280, pp. 920–927.
8. Cha B. J., Char K., Kim J.-J., Kim S. S., Kim C. K. The effects of diluent molecular weight on the structure of thermally-induced phase separation membrane. *J. Membr. Sci.*, 1995, vol. 108, pp. 219–229.
9. Torrestiana-Sanchez B., Ortiz-Basurto R. I., Brito-De La Fuente E. Effect of nonsolvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 1999, vol. 152, pp. 19–28.
10. Liu Y., Koops G. H., Strathmann H. Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution. *J. Membr. Sci.*, 2003, vol. 223, pp. 187–199.
11. Wu Q.-Y., Liu B.-T., Li M., Wan L.-S., Xu Z.-K. Polyacrylonitrile membranes via thermally induced phase separation: Effects of polyethylene glycol with different molecular weights. *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 437, pp. 227–236.
12. Idris A., Zain N. M., Noordin M. Y. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives. *Desalination*, 2007, vol. 207, pp. 324–339.
13. Yunos M. Z., Harun Z., Basri H., Ismail A. F. Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes: Effect of polyethylene glycol (PEG). *Desalination*, 2014, vol. 333, pp. 36–44.
14. Chakrabarty B., Ghoshal A. K., Purkait M. K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 309, pp. 209–221.
15. Chakrabarty B., Ghoshal A. K., Purkait M. K. SEM analysis and gas permeability test to characterize polysulfone membrane prepared with polyethylene glycol as additive. *Colloid and Interface Sci.*, 2008, vol. 320, pp. 245–253.
16. Ohya H., Shiki S., Kawakami H. Fabrication study of polysulfone hollow-fiber microfiltration membranes: Optimal dope viscosity for nucleation and growth. *J. Membr. Sci.*, 2009, vol. 326, pp. 293–302.
17. Wongchitphimon S., Wang R., Jiratananon R., Shi L., Loh C. H. Effect of polyethylene glycol (PEG) as an additive on

- the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 369, pp. 329–338.
18. Kim I.-C., Lee K.-H. Effect of poly(ethylene glycol) 200 on the formation of a polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation. *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 230, pp. 183–188.
 19. Deniz S. Characteristics of polycarbonate membranes with polyethylene glycol prepared via dry/wet-phase inversion methods. *Desalination*, 2006, vol. 200, pp. 42–43.
 20. Farahani M. H. D. A., Rabiee H., Vatanpour V., Borghe S. M. Fouling reduction of emulsion polyvinylchloride ultrafiltration membranes blended by PEG: the effect of additive concentration and coagulation bath temperature. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57.26, pp. 11931–11944.
 21. Zheng Q.-Z., Wang P., Yang Y.-N. Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by PEG introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion process. *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 279, pp. 230–237.
 22. Tager A. A., Botvinnik G. O. Aktivatsionnye parametry viazkogo techeniya i structura koncentrirovannyh rastvorov [Activation parameters of viscous flow and structure of concentrated polymer solutions]. *Vysokomolekuliarnye soedineniya. Ser. A*, 1974, vol. 26, no. 6, pp.1284–1288.
 23. Bilyukevich A. V., Plisko T. V., Pikutskaya E. S. Vliyanie rastvoritelja na svojstva rastvorov smesej polisulfona i poliefirsulfona [Effect of the solvent on the properties of polysulfone and polyethersulfone blend solutions]. *Vysokomolekuliarnye soedineniya. Ser. A*. [Polymer Science. Series A], 2013, vol. 55, no. 6, pp. 697–703.
 24. Fenko L. A., Bilyukevich A. V. Fazovoe sostoyanie sistemy polisulfon-polietilenglikol-dimetilatsetamid [Phase state of the polysulfone/polyethyleneglycol/N,N-dimethylacetamide system]. *Vysokomolekuliarnye soedineniya Ser. A*. [Polymer Science. Series A], 2013, vol. 55, no. 2, pp. 141–148.
 25. Papkov S. P. *Fiziko-himicheskie osnovy pererabotki rastvorov polimerov* [Physical-chemical fundamentals of the polymer solution processing]. Moscow: Khimiya Publ., 1971. 362 p.
 26. Dreval V. E. Reologiya koncentrirovannyh rastvorov polimerov [Rheology of the concentrated polymer solutions]. *Reologiya (polimery i neft')* [Rheology (polymers and oil)]: Sb. nauch. tr. Novosibirsk, 1977, 402 p.

Поступила в редакцию 05.02.2018

© Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич, В. В. Усоский, В. В. Волков, С. А. Праценко, 2018