

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1976

УДК 541.64:532.77:547.538.141

АГРЕГАЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*А. А. Демин, В. В. Кривобоков, Л. В. Дмитренко,
О. В. Каллистов, Г. В. Самсонов*

Изучен процесс образования коллоидной фазы при титровании водой растворов статистических сополимеров стирола и винилпирролидона в смеси этанол — диоксан. Отсутствие коагуляции коллоидных частиц на всех этапах титрования позволило изучить такие системы различными методами. Размеры агрегатов зависят от величины добавляемых порций осадителя. Агрегаты стабильны и не распадаются при разбавлении до концентраций 10^{-6} г/см³.

При изучении механизма образования и взаимодействия коллоидных полимерных частиц, возникающих при турбидиметрическом титровании полимеров, большое значение имеют различные факторы: характер перемешивания раствора, способ добавления порций осадителя и частота следования их и др. [1—3]. Обычно очень трудно добиться хорошей воспроизводимости результатов. Дисперсные структуры, образующиеся при титровании растворов статистических сополимеров осадителей одного из компонентов сополимера, обладают большим своеобразием. В данной работе мы изучали формирование дисперской фазы в системе статистический сополимер стирола и винилпирролидона — этанол — диоксан — вода. Отсутствие коагуляции коллоидных частиц и хорошая воспроизводимость их размеров дали возможность исследовать такую систему различными физико-химическими методами.

Исследовали образцы статистического сополимера стирола (СТ) и винилпирролидона (ВП) с содержанием: 82, 76, 36, 24 и 20% стирола. Процент СТ определен по данным элементного анализа. Сополимеры получали по методу [4]. Отношения активности мономеров различаются на 2 порядка ($r_1=15,7$, $r_2=0,045$). Сополимеризацию вели до больших степеней конверсии, что привело к большой композиционной неоднородности образцов. В качестве растворителя выбрали эквимольную смесь этанола и диоксана: этанол является хорошим растворителем ПВП, диоксан — растворителем ПСТ. В воде все образцы нерастворимы: вода является растворителем ПВП и осадителем для ПСТ.

Титрование растворов вели следующим образом: в кювету спектрофотометра с 2 мл раствора пипеткой добавляли порцию воды, для перемешивания раствора кювету встряхивали и измеряли оптическую плотность растворов на спектрофотометре СФД-2 при длине волны $\lambda=340$ нм. Размеры частиц коллоидной фазы измеряли методом спектротурбидиметрического титрования [5, 6]. Интенсивность света, рассеянного растворами сополимера в интервале углов от 40 до 140, была измерена на приборе типа ФПС-2 с модифицированной перископической системой фотометрирования [7]. Измерения вели в монохроматическом свете при длине волны $\lambda=540$ нм. Исследования седиментации провели на ультрацентрифуге МОМ-3170 при $\lambda=540$ нм и 25°.

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре при $25^\circ \pm 0,1$ и склонности истечения растворителя ~ 100 сек. Молекулярная масса образца сополимера с 24% СТ, определенная по методу светорассеяния в хлороформе, $\sim 70\,000$; константа седиментации этого образца в хлороформе $\sim 4,2$ ед. сведберга.

При добавлении воды к растворам сополимеров в смеси этанол — диоксан, начиная с некоторого процента воды, в растворах падает вязкость и они мутнеют. Типичные кривые изменения вязкости и оптической плотно-

сти представлены на рис. 1. Помутнение и падение вязкости растворов говорят о появлении в них коллоидных частиц. На рис. 2 представлена зависимость содержания воды, при котором начинается помутнение, от состава сополимера (данные для растворов с концентрацией 0,02–4,0 мг/мл при комнатной температуре). Известно [8], что растворы статистических и блок-сополимеров при добавлении к ним осадителя одного из компонентов сополимера ведут себя по-разному. Момент появления агрегатов в растворах статистических сополимеров зависит от состава сополимера, в то время как для растворов блок-сополимеров с различными

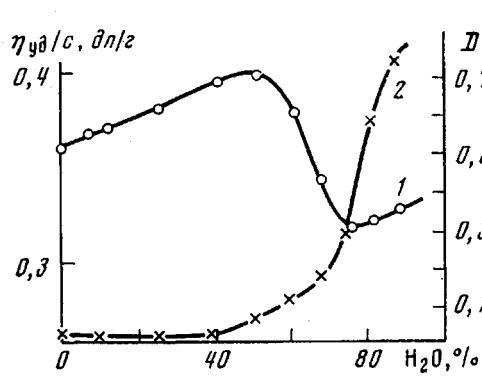


Рис. 1

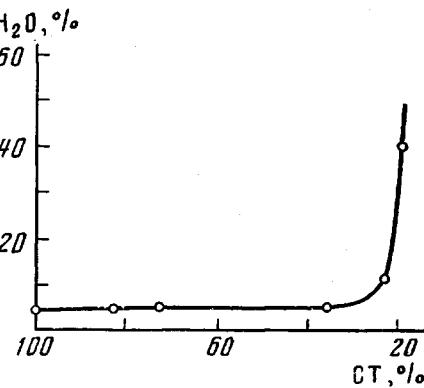


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости (1) и оптической плотности при $\lambda=340$ нм (2) раствора статистического сополимера ВП—СТ с 20% СТ от содержания воды в смеси вода — этанол — диоксан, концентрация сополимера 2 мг/мл

Рис. 2. Зависимость содержания воды в растворе, при котором начинается помутнение, от количества СТ в статистическом сополимере ВП — СТ

соотношениями компонентов такой зависимости нет: макромолекулы блок-сополимеров агрегируют при том же содержании осадителя, что и гомополимер осаждаемого компонента. Это явление может быть использовано для различия двух типов сополимеров. Из рисунка видно, что вплоть до содержания СТ 40% в образцах имеются блоки стирола. В сополимерах с содержанием СТ менее 40% начинается более равномерное распределение стирольных звеньев вдоль цепи. Для дальнейшего исследования был выбран образец с 24% СТ. Если начало помутнения определяется только процентом СТ в образце, то величина оптической плотности, а следовательно, и размер частиц, существенно зависит от условий титрования. На рис. 3, а представлены кривые изменения удельной оптической плотности титруемого раствора в зависимости от процентного содержания воды в смеси растворителей. Как видно из рисунка, помутнение раствора начинается при одном и том же проценте воды, но в зависимости от величины порций, которыми добавлялась вода, наклон кривых различен. Титрование раствора сополимера этиловым спиртом, который, как и вода, является осадителем ПСТ, приводит к таким же результатам. Чем меньше величина порций осадителя, тем больше оптическая плотность раствора при данной концентрации осадителя. Прервав процесс титрования в любой момент, мы получаем стабильный коллоидный раствор, оптическая плотность которого не меняется за длительный промежуток времени. Таким образом, не частота добавления порций осадителя, а величина этих порций имеет решающее значение.

На рис. 3, б представлены результаты изменения среднего радиуса частиц, получаемых в процессе титрования раствора. В параллельных независимых опытах по титрованию растворов наблюдается хорошая воспроиз-

изводимость результатов (рис. 3, б, кривая 1). Воспроизводимость параметров коллоидной фазы определяется полной обратимостью титрования (рис. 4). При добавлении очередной порции осадителя в системе создаются локальные неоднородности, т. е. области с повышенной концентрацией осадителя, в которых образуются более крупные коллоидные частицы. При выравнивании концентрации после перемешивания раствора, вследствие того, что титрование полностью обратимо, крупные частицы разрушаются.

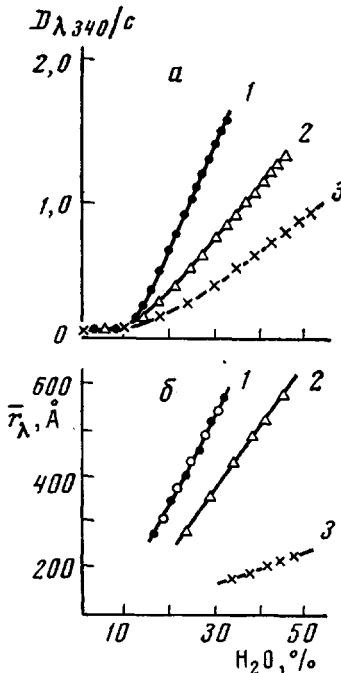


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельной оптической плотности (а) и среднего радиуса частиц \bar{r}_λ (б) от содержания воды в растворе статистического сополимера СТ — ВП с 24% СТ. Титрование велось порциями 0,05 (1), 0,1 (2) и 0,2 мл (3). Исходный объем раствора — 2 мл, начальная концентрация — 0,82 мг/мл

Рис. 4. Зависимость удельной оптической плотности от содержания воды в смеси растворителей вода — этанол — диоксан: 1 — прямое и 2 — обратное титрование

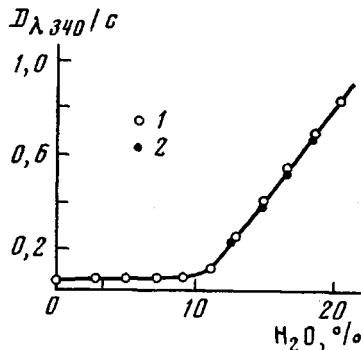


Рис. 4

Таким образом, размеры частиц определяются только числом порций воды, необходимым для достижения данной концентрации воды в растворе.

В рамках данной методики незначительные вариации скорости перемешивания не оказывали влияния на результаты. Специально влияние скорости перемешивания не исследовали.

В работе [8] было показано, что для блок-сополимеров существует гистерезис между кривыми прямого и обратного титрования. Подобный результат мы получили для образца с 82% СТ, в котором, как мы предполагаем (рис. 2), имеются блоки СТ. Вследствие гистерезиса процесс титрования блок-сополимеров зависит от множества трудноучитываемых параметров. Получив коллоидные растворы сополимера в смеси растворителей вода — этанол — диоксан и удалив органические растворители диялизом против воды, в зависимости от величины порций титранта (воды) мы получили водные коллоидные растворы (1—3) с удельной оптической плотностью 3,65; 1,75 и 0,3 $\text{мл}/\text{мг}$ соответственно (концентрация коллоидных растворов $\sim 0,5\%$). Следует отметить, что полученные таким методом коллоидные растворы стабильны и не меняют своих параметров за длительные промежутки времени. В таблице приведены значения характеристической вязкости и эффективных констант Хаггинса для растворов сополимера в органических растворителях и коллоидных водных растворах, а также размеры частиц коллоидной фазы. Константа Хаггинса, характеризующая в истинных растворах взаимодействие полимера с растворите-

лем, естественно, имеет иной физический смысл для коллоидных растворов, это мы и хотели отразить названием «эффективная константа Хаггинса». Величины k' при переходе от органических растворителей к воде возрастают, что характерно для систем, в которых имеются полимолекулярные агрегаты [9].

На рис. 5 приведены зависимости $c/R_{\theta=0}$ от концентрации для первого и третьего коллоидных водных растворов. Линейный характер этих

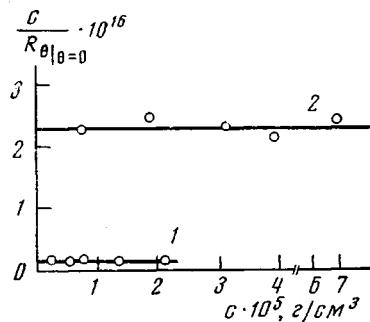


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $c/R_{\theta=0}$ от концентрации сополимера: 1 и 2 — коллоидный водный раствор 1 и 3 соответственно; R_{θ} — приведенная интенсивность рассеяния

Рис. 6. Диаграмма фазового состояния системы статистический сополимер ВП — СТ — этанол — диоксан — вода при 20°

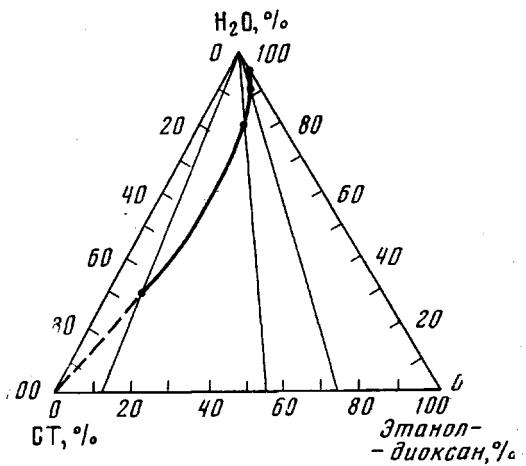


Рис. 6

зависимостей вплоть до концентраций $\sim 10^{-6} g/cm^3$ указывает на то, что образованные при титровании агрегаты не распадаются при разбавлении, т. е. они представляют собой стабильные частицы. При изменении температуры коллоидных растворов от 5 до 50° интенсивность светорассеяния не меняется. Деполяризация рассеянного света практически отсутствует, что говорит об отсутствии анизотропии частиц.

Зависимость $[\eta]$, эффективной константы Хаггинса k' и среднего радиуса частиц r_λ от растворителей и от способа получения коллоидных растворов

Растворитель	$[\eta], dl/g$	k'	$\lambda, \text{ \AA}$
Хлороформ	0,475	0,30	
Этанол — диоксан	0,545	0,21	
Вода 1	0,39	3,0	800
» 2	0,385	2,6	550
» 3	0,375	2,1	230

Седиментация коллоидных водных растворов показывает, что для каждого раствора существует бимодальное распределение по массе. Константа седиментации частиц меньшей массы для всех трех растворов одинакова и равна 3,0 $ed. свеберга$, а для частиц большей массы константа седиментации равна соответственно $S_{01}=210$, $S_{02}=110$, $S_{03}=65 ed. свеберга$. Изменение констант седиментации частиц большей массы коррелирует с изменением размеров агрегатов (таблица). Соотношение площадей пиков для всех трех коллоидных растворов одинаково и сохраняется при

разбавлении. Коэффициенты седиментации не зависят от концентрации, что еще раз подтверждает сделанный ранее вывод о стабильности агрегатов. Бимодальное распределение по массе говорит о том, что лишь часть вещества (~40%) переходит в коллоидную фазу. Это же можно было сказать, исходя из величин характеристической вязкости водных дисперсий (таблица) больших, чем обычные значения для коллоидных растворов [9]. К такому бимодальному распределению приводит различное содержание СТ в макромолекулах.

Нами было предпринято дробное фракционирование образца статистического сополимера ВП–СТ с 24% СТ. С этой целью 5,2 г сополимера растворили в 40 мл смеси этанол – диоксан (1:1). После добавления порциями по 0,2 мл до 20% воды из полученного коллоидного раствора в центрифуге при ускорении 30 000 *g* был выделен осадок. Осадок был дважды промыт смесью вода – этанол – диоксан (1:2:2) и высушен. Туже процедуру проделали после того, как содержание воды довели до 70%. Оставшийся после центрифугирования раствор был отделизован против воды и лиофильно высушен. Таким образом, получили три фракции сополимера в количестве 0,5, 1,3 и 3,2 г. В каждом из трех образцов определили процент азота. По данным элементного анализа во фракциях содержится 74, 55 и 12% стирола. Коллоидный водный раствор фракции с 55% СТ при седиментации дает лишь один пик *S*=90 ед. *свеберга*.

При анализе процессов образования новой фазы в системе полимер – растворитель – осадитель удобно пользоваться треугольными фазовыми диаграммами [10]. Если вместо концентрации полимера по одной из осей откладывать процент СТ в образце сополимера, то по данным, полученным для фракции, можно построить следующую диаграмму (рис. 6). Слева от бинодальной кривой находится область полной совместимости, справа – область, где раствор расслаивается на две фазы.

Способ пересечения бинодали играет большую, а иногда решающую роль в процессах образования коллоидной фазы [11]. При увеличении содержания воды в растворе сополимера макромолекулы с большим содержанием СТ пересекают бинодаль, претерпевая переход клубок – глобула, в то время как макромолекулы с меньшим содержанием СТ еще остаются в области полной совместимости. При дальнейшем увеличении концентрации воды в системе макромолекулы, переходящие из одного фазового состояния в другое, либо формируют новые частицы, либо агрегируют с уже имеющимися частицами, которые таким образом представляют собой ядра конденсации. Независимо от способа титрования, в коллоидную фазу переходит одно и то же количество вещества (см. данные по седиментации). Следовательно, из различия средних размеров агрегатов (таблица) вытекает, что в зависимости от величины порций осадителя образуется различное количество коллоидных частиц. Чем больше порции осадителя, т. е. быстрее система пересекает бинодаль, тем больше образуется ядер конденсации и, следовательно, тем меньше размеры коллоидных частиц. Процесс образования агрегатов продолжается до тех пор, пока поверхность частиц не окажется покрыта звеньями ВП. Макромолекулы с малым содержанием СТ образуют вторичные молекулярные структуры [12].

Таким образом, изучен процесс образования коллоидной фазы при титровании водой растворов статистических сополимеров СТ и ВП в смеси этанол – диоксан. Отсутствие коагуляции коллоидных частиц на всех этапах титрования позволило изучить такие системы различными методами. Агрегаты стабильны и не распадаются при разбавлении до концентраций $\sim 10^{-6}$ г/см³. Зависимость размеров коллоидных частиц от эффективной скорости титрования (т. е. размеров добавляемых порций титранта) может служить прямым доказательством термокинетического принципа [11, 13], согласно которому конечное состояние коллоидной системы, полученной из молекулярно-дисперсного раствора, в результате изменения термодинамической активности растворителя зависит не только от конеч-

ного значения активности, но и от способа (скорости) пересечения бинодали. Структура коллоидных частиц зависит от конечного содержания титранта (воды) в системе. Концентрация СТ в частицах монотонно убывает от их центра к поверхности.

Авторы выражают глубокую благодарность С. Я. Френкелю за ценные советы и замечания.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Докл. АН СССР, 204, 1158, 1972.
 2. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, О. П. Афанасьева, А. В. Северинов, Н. Е. Кислянская, Коллоидн. ж., 35, 563, 1973.
 3. V. I. Klenin, S. Yu. Shchegolev, E. G. Fein, J. Polymer Sci., C 44, 181, 1974.
 4. J. F. Bork, L. E. Coleman, J. Polymer Sci., 43, 418, 1960.
 5. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., A13, 2809, 1971.
 6. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
 7. О. В. Каллистов, Заводск. лаб., 38, 711, 1972.
 8. I. E. Climent, E. F. T. White, J. Polymer Sci., 47, 149, 1960.
 9. Е. А. Бекетров, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», 1975.
 10. С. П. Панков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
 11. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов. Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
 12. Энциклопедия полимеров, т. 2, Изд-во «Советская энциклопедия», 1974.
 13. S. Frenkel, Pure and Appl. Chem., 38, 117, 1974.
-