

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1979

УДК 541.64:536.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИДИМИТОКСИЭТИЛЕН + ВОДА

*Кленин В. И., Лебедева Л. Г., Скороходов С. С.,
Степанов В. В., Кленин С. И., Френкель С. Я.*

Методом температурного спектротурбидиметрического титрования изучали растворимость двух образцов полидиметоксигиляна в воде. Показали, что снижение растворимости полидиметоксигиляна в воде при нагревании до 50–60° связано с фазовым разделением типа жидкость – жидкость с нижней критической температурой смешения. Обнаружили прямо пропорциональную зависимость максимально достижимой доли осажденного полимера от концентрации исходного раствора. Найдены оптимальные для данной системы и турбидиметра ФЭТ условия проведения спектротурбидиметрического титрования, обеспечивающие наиболее полное превращение полимера в коллоидно-дисперсное состояние, параметры которого дают информацию о растворимости и связанного с ней молекулярно-массового распределения полимера в методе турбидиметрического титрования. Увеличение степени стереорегулярности полидиметоксигиляна повышает растворимость его в воде.

Характерной особенностью полидиметоксигиляна (ПДМЭ) является его универсальная растворимость в воде и в органических растворителях: толуоле, бензоле, хлороформе и других.

Цель данной работы – изучение растворимости ПДМЭ в воде и выяснение возможности температурного турбидиметрического титрования для изучения растворимости ПДМЭ и связанного с ней молекулярно-массового распределения полимера. Ранее [1] было установлено, что нагревание водных растворов ПДМЭ приводит к утрате растворимости полимера. Однако природа этого эффекта пока неизвестна, поскольку осаждение полимера из раствора при нагревании может быть следствием фазового разделения разного типа: например, жидкость – кристалл [2] или жидкость – жидкость [3]. Между тем, выяснение природы фазового разделения обеспечивает условия регулирования структуры системы в широких пределах.

В данной работе изучали два образца ПДМЭ, обозначенные нами ПДМЭ-1 и ПДМЭ-2. Мономер (чис-1,2-диметоксигилен) синтезировали по разработанной ранее методике [4]. Полимеризацию проводили в условиях цельнopalенной системы при температуре –78° в течение 6 час. с катализатором $\text{BF}_3(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Дополнительные условия синтеза полимера (растворитель, концентрации мономера $[M]$ и катализатора s_k , выход), а также характеристика образца полимера приведены в таблице.

Стереорегулярность образцов ПДМЭ (основная последовательность треодизотактическая) определяли по спектрам ПМР (пиридин, 150°, 60 МГц), оценивая относительное содержание триад rr (%) [5]. Молекулярные массы M_s , в полимерах определяли по формуле Сведберга [6]

$$M_{s,D} = \frac{s_0 RT}{D_0(1 - \bar{v}\rho_0)}$$

по измерениям коэффициентов седиментации s_0 и диффузии D_0 в водных растворах ПДМЭ-1 и ПДМЭ-2 (R – газовая постоянная, ρ_0 – плотность воды, \bar{v} – удельный парциальный объем ПДМЭ в воде, равный 0,730 $\text{см}^3/\text{г}$). Константы седиментации при

различных концентрациях растворов s_c измеряли на ультрапентрифуге УЦА-5, снабженной поляризационно-интерферометрической системой [7]. Значения s_c приводили к стандартным условиям (20° , 1 ат) и по экстраполяции $c \rightarrow 0$ определяли s_0 . Коэффициент поступательной диффузии D измеряли на поляризационном диффузометре [8]. Средние концентрации растворов не превышали 0,02–0,03 г/дл, что исключало необходимость экстраполяции D к нулевой концентрации $D=D_0$. Значения D_0 приводили к температуре, равной 20° *. Оценка полимолекулярности, которую проводили по стандартным отклонениям σ_s распределения dc/ds с учетом концентрационных эффектов и влияния диффузии, приводит к отношению $M_z/M_w \approx 1,2-1,3$, что свидетельствует о достаточно малой степени полимолекулярности образцов полимеров.

Условия полимеризации цис-1,2-диметоксиэтилена и характеристика образцов полимера

Образец	Растворитель	$[M] s_K \cdot 10^2$		Выход, %	$[\eta], \text{дл/с} (20^\circ)$		$s_0 \cdot 10^{13}, \text{сек}^{-1}$	$D_0 \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}^{-1}$	$M \cdot 10^3, D$	$r_r, \%$
		мол/л	г/дл		$[\text{CHCl}_3]$	$[\text{H}_2\text{O}]$				
ПДМЭ-1	Толуол	1,0	3	74	0,54	0,44	1,50	3,02	45	81
ПДМЭ-2	Толуол + гексан=1:1	0,5	0,6	81	1,38	1,22	2,36	1,50	130	92

Температурное спектротурбидиметрическое титрование [9] водных растворов ПДМЭ проводили на серийном фотоэлектротурбидиметре ФЭТ в диапазоне длии волн $\lambda=0,4-0,6 \text{ мкм}$. Кювету с раствором термостатировали при заданной температуре до установления постоянных значений мутности τ . Раствор перемешивали со скоростью $w=64 \text{ об/мин}$. На время измерений τ мешалку выключали. Измерения спектра мутности $\tau=\tau(\lambda)$ проводили в диапазоне $T=25-90^\circ$ с шагом $2-3^\circ$ в начале титрования и $0,5-1^\circ$ в области существенного изменения τ . Интервал концентраций s составлял $0,00125-0,030 \text{ г/дл}$. Из $\tau=\tau(\lambda)$ при каждой фиксированной T определяли показатель длины волны n как тангенс угла наклона прямых $\lg \tau - \lg \lambda$, где τ – мутность системы за вычетом τ_0 – мутности исходного раствора (условно), включающей аппаратурные постоянные (потеря интенсивности пучка света в стеклах кюветы, отражения и т. д.). Необходимость измерения τ_0 при каждой λ связана с тем, что ФЭТ является однолучевым колориметром. Из n рассчитывали λ -средний радиус частиц осажденного полимера \bar{r}_λ и структурный фактор v , необходимый для расчета концентрации осажденного полимера M , г/дл . Формулы и детали расчетов приведены в [9]. Необходимые для определения \bar{r}_λ и M плотность полимера $d_0=1,369 \text{ г/см}^3$ и относительный показатель преломления $m=m_0=1,13$, где показатель преломления полимера $\mu=1,512$, определяли экспериментально по инкрементам соответствующих величин d_0 и μ растворов по аддитивным формулам. Показатель преломления воды $\mu_0=1,333$.

Таким образом, для расчета \bar{r}_λ , v и M использовали калибровки характеристических величин для $m=1,13$ по методике [10].

Зависимости $\tau=\tau(T)$ и $M=M(T)$ представляют типичные S-образные кривые с резким изменением при $54-58^\circ$ с последующим выходом на практически постоянные значения (рис. 1).

В качестве порогового значения T принимали температуру, при которой фиксировали минимальное различие между τ и τ_0 . Обычно эту температуру называют точкой помутнения, а зависимость точек помутнения от концентрации – кривой точек помутнения и связывают ее с границей области фазового разделения квазибинарного сечения системы полимер + + низкомолекулярный компонент [11]. Расположение кривой точек помутнения на плоскости $T-s$ является характеристическим и часто может служить указанием на природу фазового разделения в системе. Так, из рис. 2 (кривая 1) следует, что кривая точек помутнения ПДМЭ-1 в воде представляет систему с фазовым разделением жидкость – жидкость с нижней критической температурой смешения (НКТС).

* Авторы выражают благодарность А. В. Троицкой за измерения коэффициентов диффузии D .

Следует сказать, что экспериментальное определение точек помутнения обычно проводится при приближении к границе фазового разделения из однофазной области по первым признакам изменения структуры системы, проявляющимся в увеличении мутности, что фиксируется визуально или инструментально. Такая процедура связана с большой неопределенностью как с принципиальной, так и с методической точки зрения. Дело в том, что эффект повышения мутности может быть обусловлен и предпереходными явлениями с увеличением уровня гигантских флуктуаций композиции (критическая опалесценция) и собственно фазовым разделением, т. е. формированием частиц новой фазы коллоидной степени

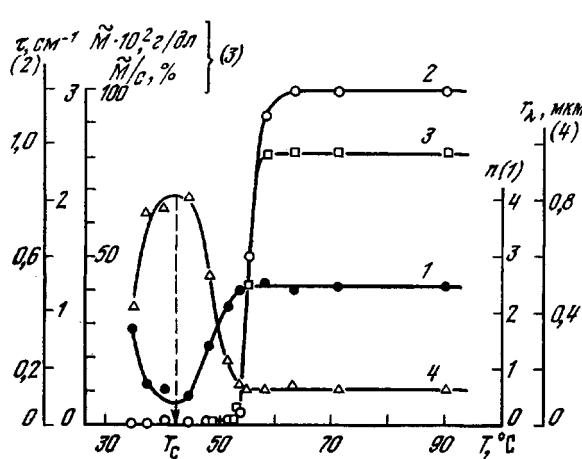


Рис. 1

Рис. 1. Спектротурбидиметрическое титрование водных растворов ПДМЭ-1, $c=0,03 \text{ г/дл}$:

1 — показатель длины волн n ; 2 — мутность τ при $\lambda=5400 \text{ \AA}$; 3 — концентрация и доля осажденного полимера \tilde{M} и \tilde{M}/c в процентах; 4 — размер частиц \tilde{r}_λ в зависимости от температуры

Рис. 2. Диаграмма свойств ПДМЭ-1+вода в координатах температура T — концентрация полимера c ; кривая точек помутнения (1); кривые, соответствующие $\tilde{M} \rightarrow 0$ (2) и $\tilde{M}/c = 10\%$ (3)

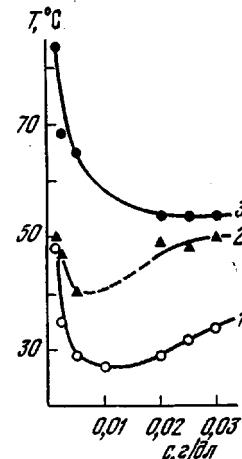


Рис. 2

дисперсности. Суперпозиция этих двух эффектов может вызвать большие трудности в интерпретации, особенно для систем, включающих высокомолекулярные соединения, так как с увеличением молекулярной массы компонента значительно увеличивается температурный интервал критической опалесценции [12].

С другой стороны, пороговая температура зависит и от порога чувствительности приемной аппаратуры, что и приводит к трудностям идентификации состояния системы. Это обстоятельство наглядно видно на рис. 1 (кривая 2), где в диапазоне 15° мутность имеет значение на пределе чувствительности прибора ФЭТ. При визуальном наблюдении точек мутности дополнительная неопределенность вызывается субъективной восприимчивостью оператором явления помутнения, зависящего от объема и формы сосуда, яркости, расположения и характера осветителя, заднего фона сосуда и т. д. [13]. Эти ограничения приводят к тому, что визуальный способ определения кривой точек помутнения в принципе возможен только для систем с фазовым разделением типа жидкость — жидкость с очень малым временем релаксации и узким температурным диапазоном предпереходных явлений. Этому условию отвечают системы с низкомолекулярными компонентами и лишь ограниченный круг систем, включающий высокомолекулярные соединения.

В связи с этим заслуживают предпочтения способы определения граничной кривой области фазового разделения из метастабильной области [3, 14]. Поскольку время релаксации разделения в системе ПДМЭ+вода мало и велика скорость разделения, что, по-видимому, связано с малыми концентрациями полимера, мы не могли применить способ [3], основанный на измерении скорости разделения. Однако в данной работе, кроме традиционной кривой точек помутнения (рис. 2, кривая 1), мы построили характеристическую кривую, проведенную по измерениям в метастабильной области и отвечающую условию $\bar{M} \rightarrow 0$, т. е. границе существования коллоидного раствора частиц новой фазы.

Спектр $\tau = \tau(\lambda)$ дает возможность построить и другие характеристические величины, в частности изменение эффективных размеров рассеивающих частиц по мере проникновения в метастабильную область $\bar{r}_\lambda = \bar{r}_\lambda(T)$ (рис. 1, кривая 4), причем безотносительно к тому, что представляют рассеивающие частицы: области локального градиента концентрации с некоторым периодом жизни (критическая опалесценция) или частицы новой фазы. В связи с приведенной интерпретацией характера фазового разделения в системе ПДМЭ+вода экстремальную зависимость $\bar{r}_\lambda = \bar{r}_\lambda(T)$ можно объяснить прохождением системы через температуру спинодали T_c , чему должен соответствовать максимальный уровень флуктуаций концентраций, проявляющийся, в частности, в максимальном масштабе этих флуктуаций ($T_c = 42^\circ$, рис. 1). Относительно низкий уровень мутности в этом диапазоне температур (рис. 1, кривая 2) может свидетельствовать о преимущественной роли флуктуаций. Действительно, зависимость $T_c = f(c)$, построенная по всем экспериментальным данным в изученном интервале концентраций, очень похожа на спинодальную кривую, однако проявляется довольно большой разброс экспериментальных значений, что обусловлено большой чувствительностью системы к внешним параметрам в метастабильной области (релаксационные (термохимические) явления [15]). Последующее зарождение и формирование частиц новой фазы ведет к резкому увеличению мутности системы, обвязанному переводу \bar{M} ($\text{г}/\text{дл}$) полимера в коллоидно-дисперсное состояние (рис. 1).

С целью выяснения возможности температурного турбидиметрического титрования рассматривали основную преамбулу титрования [16]: каковы условия максимального превращения молекулярно-растворимого полимера в коллоидно-дисперсную фазу, ибо только она определяет информативность метода. В традиционном варианте температурно-турбидиметрического титрования этот вопрос не ставится и, естественно, не разрешается, ибо подразумевается, что при запределении мутности весь полимер переходит в коллоидно-дисперсную фазу [17].

Однако практика спектротурбидиметрического титрования, позволяющего определять непосредственно долю осажденного полимера \bar{M}/c , показывает, что условие $\bar{M}_{\max}/c = 100\%$ представляет чрезвычайно жесткое, но все-таки реально выполнимое условие турбидиметрического титрования, определение которого является обязательной предпосылкой для оценки молекулярно-массового распределения методом спектротурбидиметрического титрования [16]. В случае $\bar{M}_{\max}/c < 100\%$ этот метод характеризует соответствующую долю полимерного материала (правда, без заблуждения, что эта информация относится ко всему полимеру, чем грешит традиционное турбидиметрическое титрование [17]).

Практика показывает [16, 18], что при прочих равных условиях эффективность спектротурбидиметрического титрования сильно зависит от исходной концентрации раствора, что в полной мере проявляется и в системе ПДМЭ+вода (рис. 3). Зависимость эффективности \bar{M}_{\max}/c от c объясняется тем, что при малых c (и, соответственно, малых парциальных c_i) границы области разделения (бинодали) для более низкомолекулярных фракций полимера i смешены к таким большим значениям параметра взаимодействия Флори – Хаггинса χ , что увеличение χ в экспери-

ментально допустимых пределах (изменение T или добавление осадителя) не обеспечивает достижения этих границ [16]. Более того, при осадительном спектротурбидиметрическом титровании эффект уменьшения концентрации полимера в системе может перекомпенсировать увеличение χ за счет добавления осадителя и тогда наблюдается обратный переход полимера из коллоидно-дисперсного состояния в молекулярно-растворимое.

Наглядно эффект концентрации прослеживается и на рис. 2 (ср. кривые 2 и 3). Температурный интервал, соответствующий 10% доли осаждения (от $\bar{M}/c=0$ до $\bar{M}/c=10\%$), составляет 5° при $c=0,03 \text{ г/дл}$, $\sim 25^\circ$ при $c=0,005 \text{ г/дл}$ и $\sim 35^\circ$ при $c=0,00125 \text{ г/дл}$. В эксперименте (рис. 3) удалось достигнуть $\bar{M}_{\max}/c=85\%$ при $c=0,03 \text{ г/дл}$ (см. рис. 1 и 3). Дальнейшее

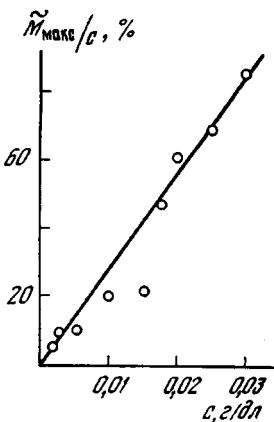


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость эффективности осаждения \bar{M}_{\max}/c от исходной концентрации раствора с ПДМЭ-1

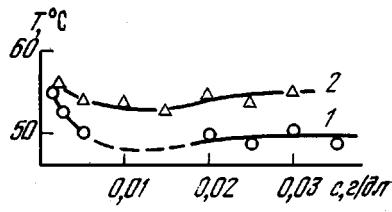


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма свойств в координатах $T-c$, отвечающая осаждению 2,5% полимера для ПДМЭ-1 (1) и ПДМЭ-2 (2)

увеличение c (с ожиданием $\bar{M}_{\max}/c=100\%$) привело, однако, к обратно-пропорциональному снижению \bar{M}_{\max}/c с c из-за проявления вторичного и многократного рассеяния света [16].

Из рис. 1 видно, что превращение полимера в коллоидно-дисперсное состояние с измеримой концентрацией \bar{M} происходит в сравнительно узком диапазоне T , что коррелирует с данными седиментационного анализа.

Образец ПДМЭ-2 показывает в принципе такую же картину разделения в воде, как и ПДМЭ-1, однако в качестве особенности поведения ПДМЭ-2 следует указать на существенно больший разброс экспериментальных величин по сравнению с ПДМЭ-1. При довольно малых долях осаждения полимера (2,5%) удается сравнить диаграммы свойств двух образцов ПДМЭ (рис. 4). Из рис. 4 видно, что диаграмма свойств для ПДМЭ-2+вода располагается даже несколько выше диаграммы для ПДМЭ-1+вода, хотя $M_{s,b}$ ПДМЭ-2 в 3,3 раза больше. Это свидетельствует о том, что увеличение степени стереорегулярности способствует повышению растворимости ПДМЭ в воде.

С этим обстоятельством связано, вероятно, близкое значение экспонента в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для ПДМЭ в воде, хлороформе и толуоле [4] при существенном различии в величине $[\eta]$ (таблица). В работе [4] было показано, что с увеличением $M_{s,b}$ увеличивается и степень стереорегулярности и таким образом нарушается гомология образцов ПДМЭ. Из-за сравнительно меньших значений χ для высокомолекулярных (но более стереорегулярных) образцов величина $[\eta]$ в худших растворителях (воде и толуоле) повышается, что и ведет к увеличению значения экспонента a .

Характер диаграммы растворимости ПДМЭ-1+вода, малые времена релаксации, хорошая воспроизводимость и обратимость экспериментальных величин (рис. 1, 2) свидетельствуют об отсутствии какого-либо вмешательства разделения другого типа. Однако худшая воспроизводимость экспериментальных величин для ПДМЭ-2+вода может быть связана с наложением на основной тип разделения некоторых возмущений типа локальных эффектов кристаллизации, принимая во внимание повышенную степень стереорегулярности ПДМЭ-2 (или характер чередования синдиотактических триад).

Каких-либо явных признаков кристаллизации в системе ПДМЭ-2+вода не обнаруживается, так же, как и у ПДМЭ-2 в конденсированном состоянии [19].

Учитывая относительно малую полимолекулярность образцов ПДМЭ, не следует ожидать больших различий между порогом осаждения c_n (рис. 2) и критической точкой системы c_k [11]. Величина $c_n \approx c_k$ значительно меньше (на два порядка), чем c_k по теории Флори — Хаггинаса для $\chi = \text{const}$ и тем более для $\chi = \chi(c)$ в виде ряда по c [11]. Это свидетельствует о значительных взаимодействиях в системе, явно не соответствующих исходным предпосылкам теоретической модели, а также следует и из самого факта существования НКС при таких низких температурах. По-видимому, природа растворимости ПДМЭ в воде обусловливается сложным балансом водородных связей и гидрофобных взаимодействий между сегментами макромолекул и молекулами воды.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Скороходов, В. В. Степанов, Высокомолек. соед., **B11**, 362, 1969.
2. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. А. Колчанов, Б. И. Шварцбурд, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A16**, 2351, 1974; V. I. Klenin, O. V. Klenina, N. K. Kolnibolotchuk, S. Ya. Frenkel, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 1973, N. 42, 931; V. I. Klenin, O. V. Klenina, B. I. Shwartsburd, S. Ya. Frenkel, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 1974, N 44, 131.
3. В. И. Кленин, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, Высокомолек. соед., **A16**, 1665, 1974; V. I. Klenin, L. V. Prozorov, M. Yu. Prozorova, B. I. Zhizdyuk, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 1974, № 44, 93.
4. В. В. Степанов, С. И. Кленин, А. В. Троицкая, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., **A18**, 821, 1976.
5. S. S. Skorokhodov, E. V. Anufrieva, A. I. Koltzov, V. B. Lushchik, V. D. Pautov, V. V. Stepanov, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 1973, № 41, 1583.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, гл. 6, «Наука», 1964.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575 1962.
8. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, **21**, 701, 1951.
9. В. И. Кленин, Г. Г. Угланова, Высокомолек. соед., **A11**, 2273, 1969; В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Высокомолек. соед., **A13**, 1919, 1971; V. I. Klenin, S. Yu. Shchygolev, J. Polymer Sci. Polymer Symposium, 1973, № 42, 965.
10. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лавруши, Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем, Саратовский гос. ун-т, 1977.
11. R. Koningsveld, A. J. Staverman, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 349, 1968; R. Koningsveld, Advances. Colloid Interface Sci., **2**, 151, 1968; R. Koningsveld, Disc. Faraday Soc., **42**, 144, 1970.
12. P. Debye, J. Chem. Phys., **31**, 680, 1959; A. Vrij, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 1974, № 44, 169.
13. I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, Volumetric analysis, v. 11. N. Y., 1947, p. 44; Остwald, Люкер, Друкер, Физико-химические измерения, ч. 1, ОНТИ, 1935.
14. K. W. Derham, J. Goldsbrough, M. Gordon, Pure Appl. Chem., **38**, 97, 1974.
15. S. Frenkel, Pure Appl. Chem., **38**, 117, 1974.
16. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, «Наука и техника», 1977, стр. 441.

17. Гизекус, В сб. Фракционирование полимеров, гл. 7, «Мир», 1971.
18. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Э. Г. Файн, А. М. Чесалов, А. Г. Пулади, З. Г. Белоногова, Ж. прикл. спектроскопии, 23, 877 1975.
19. В. В. Степанов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1975.
-

THE STUDY OF THE NATURE OF PHASE SEPARATION
IN THE SYSTEM POLYDIMETHOXYETHYLENE+WATER

*Klenin V. I., Lebedeva L. G., Skorokhodov S. S., Stepanov V. V.,
Klenin S. I., Frenkel S. Ya.*

S u m m a r y

Solubility of two polydimethoxyethylene samples in water has been studied using temperature spectroturbidimetric titration. It has been shown that the decrease in polydimethoxyethylene solubility in water when heating to 50–60° is related to phase separation of the liquid-liquid type with the lower critical mixing temperature. It has been found that a maximum admissible fraction of precipitated polymer is in direct proportion to the initial solution concentration. The conditions for carrying out spectroturbidimetric titration, optimal for the present system and a FET grade turbidimeter, have been obtained. These guarantee the most complete transformation of polymer into a colloid-dispersive state, the parameters of which give an information concerning solubility and the mass-molecular distribution of polymer in the turbidimetric titration method related to it. The increase in the degree of polydimethoxyethylene stereoregularity also increases its solubility in water.
