

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛОВАЯ  
КИСЛОТА — ПОЛИАКРИЛАМИД — ВОДА*Кленина О. В., Файн Э. Г.*

При смешении водных растворов полиакриловой кислоты и поликарбамата достаточно высокой концентрации в системе происходит фазовое разделение. Система изучена методами спектра мутности, вискозиметрии, потенциометрии. Анализ соотношения компонентов в гелеобразной фазе осадка проведен интерферометрическим методом. Сделан вывод о том, что фазовое разделение обязано образованию комплекса между макромолекулами полиакриловой кислоты и поликарбамата. Концентрация, при которой наблюдается комплексообразование, резко уменьшается при переходе от водной к водно-солевой и особенно к кислой среде.

В последние годы широко исследуются свойства систем полимер — полимер — растворитель в связи с их большим теоретическим и практическим значением [1—4]. Как известно, смешение двух растворов полимеров в общем растворителе приводит либо к образованию гомогенного однофазного раствора, либо (чаще всего) к фазовому разделению. При этом разделение может быть обусловлено несовместимости полимеров, тогда образуются две фазы, в каждой из которых находится преимущественно один из полимерных компонентов. Другой тип разделения фаз является следствием комплексообразования, взаимного притяжения разнородных макромолекул. В этом случае наблюдают совместное осаждение полимеров, так что соотношение их в фазе осадка часто оказывается стехиометрическим. Стехиометрические комплексы в водной среде образуют, например, поликарболовая кислота (ПАК) и полиметакарболовая кислота (ПМАК) с неполимерными полимерами: ПЭО, ПВС, поливинилпирролидоном (ПВП).

Ранее [5] мы исследовали фазовое разделение в системе гидролизованный поликарбамид (сополимер акриламида и карболовой кислоты) — вода — соляная кислота и предположили, что за разделение отвечают взаимодействия между амидными и карбоксильными группами звеньев сополимера. Цель данной работы — изучение фазового состояния тройной системы, содержащей соответствующие гомополимеры, поликарболовая кислота — поликарбамид (ПАА) — вода.

Предельное число вязкости используемого образца ПАК в диоксане при 30°  $[\eta]=0,21$  дL/g,  $\bar{M}_v=6 \cdot 10^4$  (по формуле из работы [6]).  $[\eta]$  ПАА<sup>1</sup> в воде при 25° 0,85 дL/g,  $\bar{M}_v=2 \cdot 10^5$  (по формуле из работы [7]). Была установлена независимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  ПАА от pH ( $c=0,1$  г/dL), что указывает на отсутствие ионогенных групп в данном образце.

Измерения вязкости проводили вискозиметром Уббелоде со временем истечения воды при 22° 108,2 с. Спектр мутности снимали на серийном приборе ФЭТ в интервале длин волн видимого диапазона 400—582 нм, использовали pH-метр марки ЛПУ-01 или pH-340, инкременты показателя преломления растворов определяли на интерферометре ИТР-2.

<sup>1</sup> Образец ПАА был синтезирован и предоставлен нам Л. М. Новичковой (ИВС АН СССР), за что выражаем ей благодарность.

Эксперименты проводили используя эквивалентные (или эквимольные, что для данной системы практически одно и то же) растворы обоих компонентов. Состав компонентов  $\gamma$  определяли относительным содержанием в смеси ПАА.

При слиянии водных растворов ПАК и ПАА достаточно высоких концентраций ( $c > 0,2$  г/дл при  $20^\circ$ ) система мутнеет. Измерение спектра мутности [8] системы при  $c = 0,5 - 2,0$  г/дл и  $\gamma = 0,3$  показало, что свежеприготовленная смесь содержит частицы выделившейся фазы, средний радиус которых  $r_\lambda = 0,05 - 0,10$  мкм. Со временем мутность увеличивается, частицы коагулируют и медленно осаждаются. Повышение температуры приводит к уменьшению  $\tau$ . Система с  $\gamma = 0,3$  и  $c = 0,5$  г/дл становится визуально прозрачной уже при  $\sim 25^\circ$ , а с  $\gamma = 0,3$  и  $c = 2,0$  г/дл — при  $40^\circ$ , т. е. ведет себя как система с верхней критической температурой смешения.

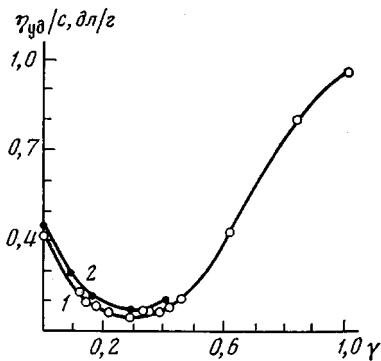


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\eta_{ud}/c$  от  $\gamma$  для системы ПАК-ПАА — вода при  $c = 0,8$  (1) и  $0,6$  г/дл (2);  $22^\circ$

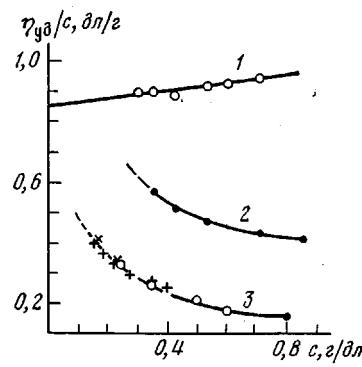


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационная зависимость  $\eta_{ud}/c$  водных растворов ПАА (1), ПАК (2) и их смеси (3). Разные точки на кривой 3 относятся к независимым опытам.  $\gamma = 0,3$ ;  $22^\circ$

Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{ud}/c$  от состава смеси  $\gamma$ , представленная для двух концентраций на рис. 1, имеет ярко выраженный минимум в области  $\gamma = 0,3$  (избыток ПАК). Значения  $\eta_{ud}/c$  хорошо воспроизводятся в параллельных опытах, не зависят от порядка добавления растворов компонентов друг к другу, стабильны во времени (по крайней мере в течение 1–3 сут).

Как видно из рис. 2, концентрационная зависимость  $\eta_{ud}/c$  для водных растворов полимеров при  $\gamma = 0,3$  лежит значительно ниже соответствующих кривых для компонентов. Увеличение  $\eta_{ud}/c$  с разбавлением раствора ПАК вызвано усилением полиэлектролитного разбухания клубков. Увеличение отношения  $\eta_{ud}/c$  смеси полимеров помимо этого эффекта, по-видимому, связано с постепенным растворением частиц выпавшей фазы, так как при разбавлении мы переходим от визуально мутной системы к прозрачной (в области  $0,2 - 0,3$  г/дл). При этом во всем интервале концентраций зависимость  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  является гладкой и монотонной.

Изменение отношения  $\eta_{ud}/c$  при изменении температуры для растворов компонентов и смеси при  $c = 0,6$  г/дл и  $\gamma = 0,3$  показано на рис. 3. Если ПАК и ПАА ведут себя как полимеры в хорошем растворителе (их  $\eta_{ud}/c$  не меняется (ПАК) или незначительно уменьшается с повышением температуры (ПАА)), то  $\eta_{ud}/c$  смеси полимеров существенно увеличивается, т. е. смесь ведет себя снова как полимер в плохом растворителе с верхней критической температурой смешения. И здесь также переход от мутной системы к прозрачной при  $\sim 30^\circ$  не нарушает гладкого хода зависимости  $\eta_{ud}/c$  от  $T$ . Интересно отметить, что по мере повышения температуры  $\eta_{ud}/c$  смеси растворов полимеров приближается к аддитивной величине и при

45–50° становится равной ей

$$(\eta_{уд}/c)_{ПАК+ПАА} = (\eta_{уд}/c)_{ПАА} \cdot \gamma + (\eta_{уд}/c)_{ПАК} (1-\gamma)$$

На рис. 4 приведены кривые изменения pH раствора ПАК ( $c=0,8$  г/дл) при титровании эквивалентным раствором ПАА (кривая 1) и при разбавлении водой (кривая 2).

Полученные данные можно объяснить комплексообразованием в системе ПАК – ПАА – вода. Более высокое значение pH в смеси полимеров по сравнению с раствором ПАК соответствующей концентрации свидетельствует о частичном связывании ПАК. Примерно в той области  $\gamma$ , где

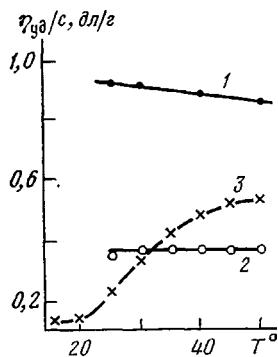


Рис. 3

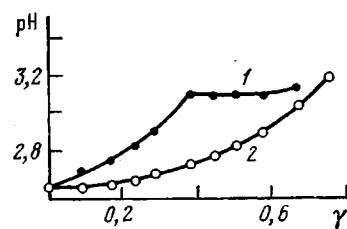


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость  $\eta_{уд}/c$  водных растворов ПАА (1), ПАК (2), и их смеси (3);  $\gamma=0,3$ ;  $c=0,6$  г/дл

Рис. 4. Изменение pH водного раствора ПАК ( $c=0,8$  г/дл) при титровании эквивалентным раствором ПАА (1) и при разбавлении водой (2)

зависимость  $\eta_{уд}/c - \gamma$  (рис. 1) проходит через минимум, на кривой pH– $\gamma$  (рис. 4, кривая 1) наблюдается излом. По-видимому, в этой области состав реализуются условия наиболее полного связывания компонентов. При дальнейшем добавлении к системе раствора ПАА pH остается на некотором участке постоянным. Возможно, здесь просто происходит разбавление системы, к которому, в некоторых пределах, pH мало чувствительно. Однако более вероятно, на наш взгляд, что pH 3,1 является некоторым пороговым значением, ниже которого комплекс образуется, а выше – нет. Тогда на участке pH 3,1, по-видимому, комплекс разрушается, но таким образом, что система как бы проявляет буферные свойства. В области  $\gamma \approx 0,7$  комплекс, вероятно, разрушается полностью (при данной концентрации и температуре) и далее обе кривые совпадают.

Добавка даже малых количеств низкомолекулярного полизелектролита (NaCl, KCl) приводит к сильному увеличению мутности системы ПАК – ПАА – вода, к укрупнению частиц комплекса. В солевой среде ( $\sim 0,1$  н. NaCl) минимальная концентрация смеси полимеров с  $\gamma=0,3$ , при которой наблюдается помутнение, уменьшается по сравнению с водной почти на порядок ( $c \approx 0,04$  г/дл). Таким образом, экранирование заряда на макромолекулах ПАК способствует комплексообразованию.

Наконец, в кислой среде, где диссоциация карбоксильных групп ПАК подавлена, комплекс образуется уже при содержании тысячных долей процента полимера. Этот факт говорит в пользу того, что ответственными за комплексообразование являются водородные связи между неионизованными карбоксильными группами ПАК и амидными группами ПАА. На рис. 5 представлены кривые титрования раствора ПАК раствором ПАА ( $c=0,002$  г/дл в 0,05 н. HCl) в терминах зависимости  $\tau$  и  $M_r/c$  (относительная концентрация выделившегося в виде дисперсной фазы полимера)

от  $\gamma$ .  $\tilde{M}_v/c$  рассчитывали по методу спектра мутности [8]. Как видно, даже при такой малой концентрации системы эта величина достигает  $\sim 40\%$ . При этом максимальные значения как  $\tau$ , так и  $\tilde{M}_v/c$  соответствуют  $\gamma=0,5$ .

При титровании водного раствора смеси полимеров ( $c=0,002$  г/дл) 1 н. HCl  $\tau$  и  $\tilde{M}_v/c$  достигают насыщения когда концентрация HCl в системе становится  $\sim 0,01$  н. При смешении растворов ПАК и ПАА в кислой среде в определенной пропорции формирование дисперсной фазы идет во времени,  $\tilde{M}_v/c$  достигает насыщения за 1,5–2 ч. С повышением температуры доля высажденного полимера понижается, при 45–50° образования

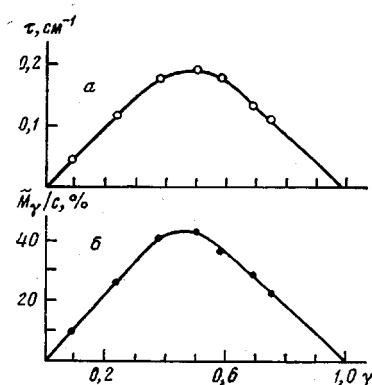


Рис. 5

Рис. 5. Кривые титрования  $\tau$  (при  $\lambda=490$  нм) –  $\gamma$  (а) и  $\tilde{M}_v/c$  –  $\gamma$  (б) для системы ПАК–ПАА – 0,05 н. HCl;  $c=0,002$  г/дл; 22°

Рис. 6. Кинетика возрастания  $\tau$  (а) и  $\tilde{M}_v/c$  (б) в системе ПАК–ПАА – 0,05 н. HCl ( $c=0,002$  г/дл;  $\gamma=0,5$ ) и растворение комплекса при нагревании (в, г)

комплекса не происходит. На рис. 6, а, б приведены кинетические кривые возрастания  $\tau$  и  $\tilde{M}_v/c$  для системы ПАК – ПАА – 0,05 н. HCl ( $c=0,002$  г/дл,  $\gamma=0,5$ ). Рис. 6, в, г демонстрирует постепенное растворение комплекса при нагревании системы, по-видимому, вследствие разрушения водородных связей. Отметим, что свойства смеси полимеров ПАК и ПАА в кислой среде аналогичны свойствам гидролизованного ПАА [5].

Чтобы более уверенно говорить о том, что фазовое разделение в системе ПАК – ПАА – вода обязано именно комплексообразованию, необходимо провести прямой анализ состава выделяющейся фазы. Для ускорения процесса расслаивания систему центрифугировали на настольной центрифуге ЦЛН-2 при 9000 об/мин в течение 30–60 мин. Перед центрифугированием систему выдерживали в течение 1–2 недель, так как в свежеприготовленной смеси частицы новой фазы малы и полного расслаивания достичь не удается. К сожалению, в нашем распоряжении не было центрифуги с терmostатируемой камерой, поэтому при центрифугировании смесь нагревалась на несколько градусов, что приводило к частичному или полному растворению осадка. Чтобы получить необходимое для анализа количество осадка увеличивали концентрацию системы (как уже упоминалось, более концентрированные системы растворяются при более высокой температуре), проводили центрифугирование в несколько приемов в течение 10–15 мин с последующими перерывами, помещали центрифугу в холодильник. В результате система расслаивалась на два прозрачных слоя; нижний слой представлял собой гелеобразный осадок. В конце центрифугирования измеряли температуру в стаканчике с водой, который в качестве контрольного помещали предварительно в одну из ячеек центрифуги.

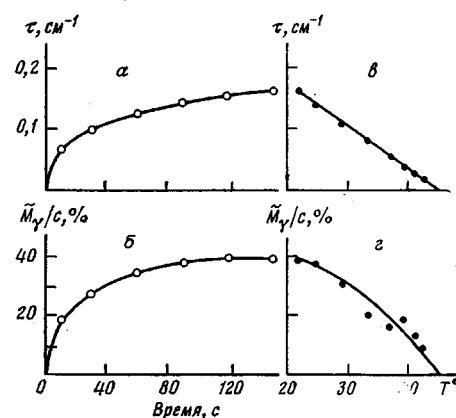


Рис. 6

В ряде случаев определяли концентрацию полимера в геле и в верхнем слое по выщариванию. Так как мы работали с небольшими количествами растворов (~5 мл), и осадки были невелики, то концентрация полимера в осадке могла быть определена лишь весьма грубо, в разных опытах она составляла ~20–40%.

Особое внимание мы обратили на определение соотношения полимерных компонентов в гель-фазе, так как это имеет принципиальное значение для представления о характере фазового разделения в системе. С этой целью гель разбавляли водой при нагревании до ~50° таким образом, чтобы даже после охлаждения до комнатной температуры (~20°) получался прозрачный раствор. Соотношение компонентов ПАК и ПАА в таких растворах определяли посредством измерения инкремента показателя преломления, который, как показали предварительные опыты, для про-

Характеристика расслаивающейся системы ПАК – ПАА – вода

Опыт, №	$c_{исх}$ , г/дл	$\gamma_{исх}$	$T^{\circ} *$	$\gamma_h$	$\gamma_v$	Среда
1	2,0	0,3	26,5	0,47	0,45	
2	1,0	0,5	11,0	0,40	0,45	»
3	2,0	0,3	28,5	0,45	0	»
4	1,8	0,3	26,0	0,53	—	»
5	1,8	0,5	26,0	0,50	0,63	»
6	1,8	0,7	26,0	0,42	0,90	»
7	1,0	0,3	20,0	0,45		0,05 н. HCl
8	1,0	0,5	20,0	0,60	0,47	То же
9	1,0	0,7	20,0	0,56	1,00	»
10	0,5	0,3	20,0	0,41	0,15	»
11	0,5	0,5	20,0	0,57	0,42	»
12	0,5	0,3	20,0	0,46	—	0,1 н. NaCl
13	0,5	0,5	20,0	0,57	—	То же

\* Температура расслаивания.

зрачных водных смесей (достаточно малых концентраций) подчиняется закону аддитивного изменения при изменении состава смеси. Так же определяли полимерный состав верхнего слоя.

Аналогичным образом исследовали солевые (0,1 н. NaCl) и кислые (0,05 н. HCl) растворы. В этом случае центрифугирование не требовалось, системы расслаивались в течение суток самопроизвольно. После разбавления обоих слоев водой перед интерферометрическими измерениями их деликлировали против воды в течение 2 недель для удаления соли и кислоты.

Данные по определению состава фаз в изученной системе представлены в таблице. Видно, что независимо от исходной концентрации системы, от ее состава и температуры расслаивания, независимо от того, водную, водно-солевую или кислую систему мы исследовали, состав компонентов в гель-фазе  $\gamma_h$  близок к эквимольному ( $\gamma_h = 0,5$  с погрешностью  $\pm 12\%$ , которая вполне может быть приписана погрешности метода определения). Соответственно верхний слой при  $\gamma_{исх} = 0,3$  обогащается ПАК ( $\gamma_v < 0,3$ ), при  $\gamma_{исх} = 0,5$  состав его остается неизменным, а при  $\gamma_{исх} = 0,7$  он обогащается ПАА. Таким образом, фазовое разделение в системе ПАК – ПАА – вода (0,05 н. HCl; 0,1 н. NaCl) происходит с выпадением полимерной фазы, содержащей компоненты в стехиометрическом соотношении 1 : 1. Этот факт, по-видимому, можно считать доказательством того, что разделение обязано образованию комплекса. При этом комплекс является коацерватным. Можно полагать, что как и в других аналогичных системах (ПАК – ПЭО, ПАК – ПВП и др.) ПАК и ПАА в комплексе связаны водородными связями. Комплекс разрушается при нагревании и при разбавлении системы.

Факт стабильности во времени  $\text{pH}$  и  $\eta_{\text{уд}}/c$  в системе ПАК – ПАА – вода при сильной изменчивости  $\tau$  может свидетельствовать о том, что доля выпавшего в виде комплекса полимера в данных условиях (концентрация, температура, состав) достаточно быстро достигает некоторого равновесного значения. При этом  $\text{pH}$  и  $\eta_{\text{уд}}/c$  определяются свойствами раствора, находящегося в равновесии с комплексом, достаточно плотные частицы которого практически не вносят вклад в эти характеристики, и, наоборот,  $\tau$  системы определяется свойствами частиц комплекса (их числом, размером, плотностью). Изменение  $\tau$  во времени связано с перестройкой выпавшей фазы, укрупнением частиц и, возможно, с некоторым их уплотнением.

Следует отметить, что так как выделившиеся частицы являются набухшими, и значение относительного показателя преломления  $m$  оказывается неопределенным, обработка данных по спектру мутности, вообще говоря, затруднительна. Однако приведенные нами размеры частиц лежат в области, где они определяются корректно независимо от значения  $m$  [8] (волновой экспонент  $n \geq 2,5$ ). В опытах по титрованию разбавленных растворов компонентов ( $c=0,002 \text{ г/дл}$ ) в кислой среде  $n < 2$ , в этом случае размер частиц существенно зависит от  $m$ , и мы его не рассчитывали. В то же время в указанном диапазоне  $n$  масса выделившегося в виде дисперсной фазы комплекса мало зависит от  $m$  [9], ее мы и приводим на рис. 5, 6.

Наконец, необходимо подчеркнуть, что  $\gamma \approx 0,3$ , при котором кривая  $\eta_{\text{уд}}/c - \gamma$  (рис. 1) проходит через минимум, а на кривой  $\text{pH} - \gamma$  (рис. 4) наблюдается излом для смеси водных растворов ПАК и ПАА, не совпадает с составом комплекса, определенным непосредственным выделением его. Эту особенность можно понять таким образом, что именно при  $\gamma \approx 0,3$  (для данной концентрации и температуры), при избытке ПАК в системе, связывается в комплекс максимальная доля компонентов. Избыток ПАК, по-видимому, необходим, чтобы реализовались оптимальные значения  $\text{pH}$  (степень диссоциации) и конформация цепей поликислоты. Действительно, при разделении фаз в центрифуге мы обратили внимание на то, что при одинаковых исходных объеме и концентрации системы объем гелевого осадка уменьшается в ряду значений  $\gamma = 0,3; 0,5; 0,7$ . При исходной концентрации системы 1,8 г/дл относительная доля выпавшего в осадок полимера (в расчете на сухой полимер) приближенно составляла 0,5; 0,3; 0,05 для указанных  $\gamma$  соответственно. Если же необходимую кислотность среды создавали добавлением внешнего низкомолекулярного электролита (HCl), то максимум кривой свойство ( $\tau, M_r/c$ ) – состав ( $\gamma$ ) соответствовал составу комплекса  $\gamma \approx 0,5$  (рис. 5). В этом случае и в опытах по фазовому расслоению доля полимера в осадке была максимальна при  $\gamma_{\text{исх}} = 0,5$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Альбертсон П.-О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. М.: Мир, 1974, с. 381.
2. Бектуроев Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 251.
3. Бектуроев Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 264.
4. Зезин А. Б., Рогачева В. В. Полиэлектролитные комплексы. – В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 3.
5. Кленина О. В., Файн Э. Г., Кленин В. И., Минеев Л. В., Масленников В. А., Городнов В. П. Фазовое разделение в системе гидролизованный поликарбамид – вода – соляная кислота. – Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 3, с. 558.
6. Арбузова И. А., Гольцин Б. Э. Акриловые кислоты полимеры. – В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 38.
7. Klein J., Conrad K.-D. Molecular Weight Determination of Poly(acrylamide) and Poly(acrylamide-co-sodium acrilate). – Makromolek. Chem., 1978, B. 179, S. 1635.
8. Кленин В. И., Щёголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции свето-рассеяния дисперсных систем. Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977, с. 176.

9. Щёголев С. Ю., Кленин В. И., Шварцбурд Б. И. О морфологии частиц новой фазы при турбидиметрическом титровании полимерных растворов. – Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 2, с. 324.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
27.III.1980

---

PHASE SEPARATION IN POLYACRYLIC  
ACID-POLYACRYLAMIDE-WATER SYSTEM

*Klenina O. V., Fain E. G.*

Summary

The phase separation during mixing of aqueous solutions of polyacrylic acid and polyacrylamide of rather high concentration has been studied by turbidimetry, viscosimetry and potentiometry methods. The components ratio in gel phase of a sediment was analyzed by interferometry method. The phase separation as a result of the formation of a complex between polyacrylic acid and polyacrylamide macromolecules is concluded. The concentration at which a complex formation takes place is sharply decreased with transition from aqueous to water-salt and especially to acidic medium.

---