

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД + ВОДА

Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А.,
Иванюта Ю. Ф., Панина Н. И.

Определены области фазового разделения системы высокомолекулярный полиэтиленоксид + вода типа жидкость – жидкость (метод спектра мутности) и жидкость – кристалл (метод ДТА) (ликвидус-1). В практически важном диапазоне разбавленных и умеренно концентрированных по полимеру смесях ($c=0,1\text{--}5 \text{ г/дл}$) при $20\text{--}50^\circ$ система является гетерофазной. Построена кривая растворимости частиц (ликвидус-2), наличие которых обусловлено малой долей совершенных кристаллитов полимера.

Регулирование структуры растворов полимеров с целью оптимизации их технико-эксплуатационных свойств основано на физико-химическом (фазовом) анализе, который в оптимальном варианте проводится с помощью диаграмм состояния.

Примером могут служить процессы получения волокон и других полимерных материалов, рассмотренные с позиций фазового анализа в работах С. П. Пацкова и С. Я. Френкеля.

Настоящая работа посвящена изучению фазового разделения в системе ПЭО + вода. Актуальность этого исследования обусловлена широким практическим применением ПЭО как флокулянта и добавки, снижающей гидродинамическое сопротивление при течении водных растворов ПЭО.

Из литературных данных известно, что система ПЭО+вода относится к смешанным типам фазового разделения (жидкость – жидкость с замкнутой областью фазового разделения и жидкость – кристалл) [1–3], которые на диаграмме состояния пространственно разделены. Нижняя граница жидкофазного разделения с НКТС для низкомолекулярных ПЭО лежит при $T>100^\circ$ и смещается вниз по температурной шкале с повышением молекулярной массы. ПЭО с молекулярной массой, превышающей $1\cdot10^6$, мало изучены.

По данным Малькольма и Роулинсона [2] область разделения жидкость – кристалл для ПЭО с $M=1\cdot10^3$ и $1\cdot10^5$ располагается в диапазоне концентраций полимера $0,6 < c < 1$ вес. долей при температурах ниже 66° .

Общая диаграмма состояния ПЭО+вода, включающая разделение жидкость – жидкость и жидкость – кристалл, свидетельствует о том, что важный в практическом отношении диапазон разбавленных и умеренно концентрированных по полимеру смесей при $20\text{--}50^\circ$ соответствует области термодинамической устойчивости истинных растворов.

Однако исследования, проведенные методом спектра мутности, показали, что система ПЭО+вода при $c>0,5 \text{ г/дл}$ и $T=20\text{--}30^\circ$ не имеет структуры однофазного раствора, а содержит определенную долю частиц коллоидной степени дисперсности [3].

Цель настоящей работы — построение такой диаграммы состояния, которая бы объективно и всесторонне отражала свойства системы ПЭО + + вода и позволяла успешно их прогнозировать в различных ситуациях практического применения.

Использовали промышленные образцы полимера зарубежного и отечественного производства: ПЭО-1 (WSR-301, США) с $M=1\cdot10^6$, ПЭО-2 («Карболит») с $M=3,5\cdot10^6$ и ПЭО-3 (ФРГ) с $M=4\cdot10^4$. ММ образцов определяли по уравнению $[\eta]=1,25\cdot10^{-4}\cdot M^{0,78}$ (вода, 30°) [4]. Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде. Параметры частиц определяли методом спектра мутности. Спектральную зависимость оптической плотности водных растворов ПЭО измеряли в интервале температур $20\text{--}130^\circ$ на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 и высокотемпературном фотометре специальной конструкции с герметическими кюветами из титана, снабженными окнами из кварцевого стекла. Температуру плавления кристаллитов ПЭО и

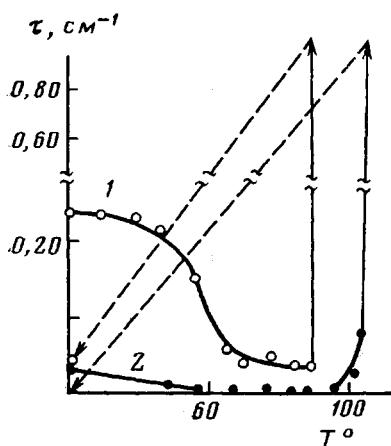


Рис. 1

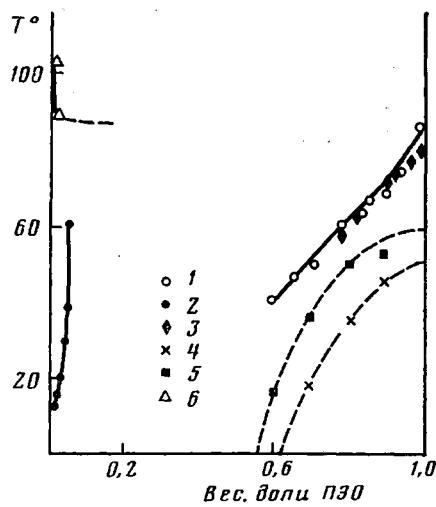


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость мутности системы ПЭО-1+вода при концентрации полимера 1,0 (1) и 0,1 г/дл (2)

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПЭО+вода. Кривые ликвидуса получены методами ДТА (1, 3) (ликвидус-1) и спектра мутности (2) (ликвидус-2). 1, 2 – ПЭО-1; 3 – ПЭО-3; 4, 5 – данные работы [2] для ПЭО с $M=3 \cdot 10^3$ (4) и $5 \cdot 10^3$ (5); 6 – кривая аморфного разделения для ПЭО-1

смесей ПЭО+вода определяли методом ДТА на низкочастотном регистраторе (НТР-75). Скорость нагревания образца 10 град/мин. В качестве эталона использовали окись алюминия. Смеси ПЭО+вода готовили насыщением полимера парами воды при 50°. Низкомолекулярные ПЭО растворяли в воде при перемешивании магнитной мешалкой при 25° в течение 1 ч, а высокомолекулярные ПЭО в течение 1–2 сут до получения визуально однородной системы.

Мутность растворов ПЭО-1, ПЭО-2 резко увеличивается в интервале 88–103° ($T_{\text{фр}}$) в зависимости от концентрации раствора (рис. 1). Измерения проводили при скорости нагревания 10 град/ч. При более медленных режимах нагревания значения $T_{\text{фр}}$ возрастают, а вязкость системы уменьшается, что свидетельствует о деструкции макромолекул. Значения $T_{\text{фр}}$ близки к температурам помутнения водных растворов ПЭО с $M=1 \cdot 10^6$ по данным работ [1, 3].

Проведенные эксперименты с образцами ПЭО различной ММ показали, что жидкофазное разделение в системе ПЭО + вода чувствительно к температуре и полностью обратимо с малым временем релаксации.

Концентрационная зависимость температуры плавления $T_{\text{пп}}$ для образцов ПЭО-1 и ПЭО-3 была получена методом ДТА. На рис. 2 представлена построенная по этим данным кривая ликвидуса-1. При концентрации воды $C_p > 40\%$ пик плавления на диаграмме ДТА отсутствует, т. е. можно полагать, что уже при температуре приготовления смеси произошло плавление кристаллитов, и температура плавления данных смесей лежит ниже 20°. Это представляется естественным, если учесть, что вода — хороший растворитель для ПЭО в указанной области температур, и, следовательно, понижение температуры плавления по мере разбавления системы должно быть значительным [5].

Различие в ММ образцов ПЭО-1 и ПЭО-3 не повлияло на положение кривой ликвидуса-1 (рис. 2). Сравнение полученных результатов с данными Малькольма [2] (рис. 2, кривые 3, 4) показывает несовпадение значений $T_{\text{пп}}$ и кривых ликвидуса, что, по всей вероятности, обусловлено различием методов определения $T_{\text{пп}}$, степенью кристалличности и молекулярной массой ПЭО.

В то же время обработанные в соответствии с уравнением Флори — Манделькерна данные по концентрационной зависимости $T_{\text{пп}}$ ПЭО-1 позволили рассчитать мольную теплоту плавления, значения которой ($\Delta H =$

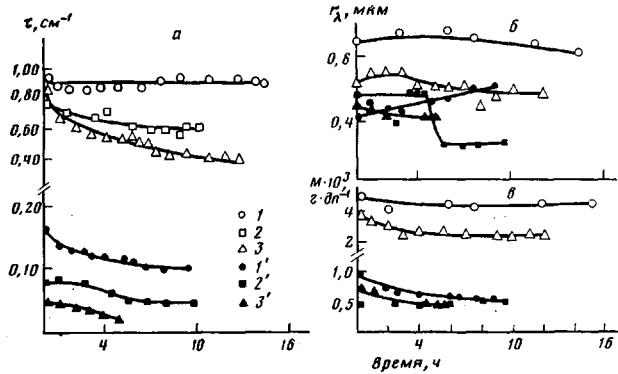


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика мутности (а), размера (б) и концентрации частиц (в) в системе ПЭО-1+вода при концентрации полимера 5 (1–3) и 2 г/дл (1'–3') и при температурах 55 (1, 1'), 70 (2, 2') и 78° (3, 3')

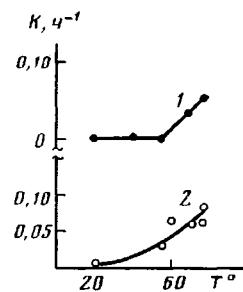


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость скорости плавления частиц в системе ПЭО-1+вода при концентрации полимера 5 (1) и 2 г/дл (2)

=10 200 Дж/моль·град) хорошо согласуются с величиной ΔH , рассчитанной для смесей ПЭО в органических растворителях [6].

Особенность водных растворов высокомолекулярного ПЭО состоит в том, что после растворения полимера до получения визуально прозрачной однородной системы при $c \geq 0,1$ г/дл методом спектра мутности фиксируются частицы коллоидной степени дисперсности (0,5–0,9 мкм), которые составляют от 1 до 5% от навески полимера. Асамбль этих частиц мы будем называть начальным уровнем надмолекулярного порядка (НМП), а отвечающее ему значение мутности обозначим τ_0 .

Растворы ПЭО-1 и ПЭО-2 различаются по начальному уровню НМП. Было замечено также изменение начального уровня НМП в растворах одного и того же образца с увеличением срока хранения сухого полимера.

При одних и тех же условиях растворения ПЭО параметры начального уровня НМП зависят от концентрации раствора. С понижением концентрации раствора уровень НМП уменьшается, причем размер и концентрация частиц зависят от способа получения разбавленного раствора: разбавлением концентрированного раствора получаются более высокие значения параметров частиц, чем при независимом приготовлении раствора данной концентрации растворением навески полимера.

Концентрация и размер частиц уменьшаются во времени тем быстрее, чем выше температура (рис. 3). Это обстоятельство дало основание использовать метод спектра мутности для определения температуры растворения частиц и построения кривой их растворимости согласно следующей методике. Из кинетических кривых мутности определяли скорость растворения частиц K по среднему уменьшению мутности за определенный промежуток времени (8 ч)

$$K = \frac{\tau_0 - \tau_t}{\tau_0 \Delta t} = \frac{\Delta \tau}{\tau_0 \Delta t},$$

где τ_0 — мутность исходного раствора; τ_t — мутность раствора при данной температуре через Δt ч. Из кривых $K=K(t)$ экстраполяцией $K \rightarrow 0$ находили значения температуры T_p , при которой скорость растворения частиц равна нулю для данной концентрации полимера. Совокупность значений температур и концентраций, полученных указанным способом, дают кривую растворимости частиц.

Особое внимание было обращено на подбор режима термостатирования (изотермический и неизотермический), на воспроизводимость значений начального уровня НМП в растворе. Оптическую плотность водных рас-

тволов ПЭО измеряли в термостатируемых герметических кюветах при фиксированной температуре в течение 1–2 сут. Для каждого значения температуры использовали новую порцию раствора.

Кинетику параметров частиц измеряли в интервале концентраций 0,1–5,0 г/дл при 20, 55, 70, 80° (рис. 3). Пример температурной зависимости K приведен на рис. 4.

Следует отметить, что кривая растворимости частиц, построенная по этим данным, имеет вид кривой ликвидуса (рис. 2, кривая 2). В отличие от ликвидус-1 мы обозначим эту кривую ликвидус-2.

Из кривой ликвидус-2 следует, что частицы начального уровня НМП имеют кристаллическую природу. Кроме того, расположение ликвидуса-2 на диаграмме состояния в области малых концентраций полимера позволяет предположить, что она фиксирует плавление иных кристаллитов, чем ликвидус-1. Это связано с особенностями методов, которыми были получены указанные кривые. Ликвидус-1 построен по методу ДТА, чувствительному к тепловым эффектам, обязанным, естественно, превращению основной доли кристаллитов. Плавление же малой доли кристаллитов с более совершенной структурой оказывается за пределами чувствительности ДТА. В то же время метод спектра мутности чувствителен именно к малой доле наиболее совершенных кристаллитов в условиях, когда остальная часть полимера уже растворена.

Таким образом, положение кривой ликвидус-2 на диаграмме состояния отражает реальный факт существования частиц в области концентраций, где согласно традиционным методам анализа состояние системы отвечает гомогенному молекулярному раствору.

Принимая во внимание характер диаграммы состояния на рис. 2, можно объяснить сложное изменение мутности растворов ПЭО при повышении температуры (рис. 1). Нагревание растворов ПЭО вызывает разрушение кристаллитов (начального уровня НМП), которые плавятся в широком температурном интервале вплоть до $T \geq T_{\text{фп}}$. При $T = T_{\text{фп}}$ резкое помутнение системы вызвано проникновением конфигуративной точки в область жидкофазного разделения. При охлаждении (штриховые линии на рис. 1) частицы аморфной фазы быстро растворяются, а часть кристаллитов остается.

Полное растворение кристаллитов наблюдали при $T > T_{\text{фп}}$ ($T = 120$ – 130°) и при увеличении числа циклов нагревание — охлаждение.

Таким образом, при $T \geq T_{\text{фп}}$ в системе происходит очень быстрое формирование частиц аморфной фазы и одновременно очень медленное плавление кристаллитов. Эти данные подтверждают концепцию взаимной независимости различных типов фазового разделения, разработанную С. П. Папковым [7].

Кристаллиты и их фрагменты, остающиеся в системе после растворения основной массы полимера, могут существенно повлиять на свойства водных растворов ПЭО. В частности, их присутствие в растворе вызывает методические трудности определения молекулярных и термодинамических параметров полимера методом классического светорассеяния и другими методами, чувствительными к частицам коллоидной степени дисперсности. Именно поэтому, по-видимому, в литературе практически отсутствуют данные о молекулярной массе и размерах молекул ПЭО, а также величин A_2 , определенных методом классического светорассеяния.

Эффективность учета температурно-концентрационных областей образования и разрушения кристаллитов для оценки молекулярных характеристик полимерных систем (раствор полимера + частицы) методом светорассеяния была продемонстрирована на примере водных растворов ПВС [8].

Важность изучения этой фракции кристаллитов заключается и в том, что в исходном полимере они играют роль сшивок (скрепок), препятствующих растворению полимера даже в случае относительно разбавленных растворов. Принимая это во внимание, растворение полимера целесообразно проводить при повышенных температурах, где кристаллиты расплавляются, хотя термодинамическое качество воды как растворителя

при этом ухудшается (приближение к области аморфного разделения) [3].

Из диаграммы состояния (рис. 2) следует неизбежность старения воздушно-сухих образцов ПЭО, которое заключается в их кристаллизации. Действительно, методом спектра мутности фиксируется большая доля совершенных кристаллитов в растворе в случае более длительного хранения полимера. Поэтому методика определения доли нерастворившихся частиц может служить характеристикой длительности хранения образцов ПЭО. Вопрос об оценке оптимальных условий хранения ПЭО требует специального изучения с учетом экстремального характера скорости кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M. // Polymer. 1976. V. 17. № 8. P. 685.
2. Malcolm G. N., Rowlinson J. S. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. № 7. P. 921.
3. Усков И. А., Цыпляева А. М., Кленин В. И., Раевский В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 4. С. 243.
4. Bailgey F. E., Kucera I. L., Imhof L. G. // J. Polymer Sci. 1958. V. 32. P. 517.
5. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров/Пер. с англ. под ред. Френкеля С. Я. М.-Л., 1966. С. 214.
6. Jain N. Z., Swinton F. L. // Europ. Polymer J. 1967. V. 3. № 1. P. 379.
7. Панков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М., 1981. 272 с.
8. Кленин В. И., Узун Н. В., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 8. С. 601.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
8.VIII.1985

PHASE ANALYSIS OF THE POLYETHYLENE OXIDE — WATER SYSTEM

Klenin V. I., Kolnibolotchuk N. K., Solonina N. A.,
Ivanyuta Yu. F., Panina N. I.

Summary

The regions of phase separation of the high-molecular PEO — water system have been determined for the liquid — liquid type (turbidity spectrum method) and liquid — crystal type (DTA method) — liquidus-1. In the practically important range of dilute and moderately concentrated mixtures (0.1-5 g/dl) at 20-50° the system is shown to be the heterophase one. The solubility curve is drawn (liquidus-2) corresponding to the small fraction of ideal crystallites of the polymer.