

7. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
8. Давыдов А. Н., Коган С. И., Крейцер Т. В., Львовский В. Э., Тумина С. Д. // Полимеризационные процессы. Аппаратурное оформление и математическое моделирование. Л., 1976. С. 113.
9. Böhm L. // Angew. Makromolek. Chemie. 1980. В. 89. S. 1.
10. Злотников Л. М., Пономарева Е. Л., Махтарулин С. И., Семенова А. С., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 14.
11. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А. Комплексные металлорганические катализаторы. Л., 1969. 208 с.
12. Корнеев Н. Н. Химия и технология алюминийорганических соединений. М., 1979. 254 с.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
17.XII.1986

УДК 541.64:536.7

## ГРАНИЧНЫЕ КРИВЫЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛАМИД — ВОДА — ОСАДИТЕЛЬ

Кленнина О. В., Лебедева Л. Г.

В последние годы появилось значительное число теоретических работ, посвященных различным аспектам проблемы конформационного перехода клубок — глобула в макромолекулах [1, 2]. В ряде систем такой переход удалось обнаружить экспериментально по резкому уменьшению размеров макромолекул в растворе ниже  $\theta$ -температуры. Чтобы избежать фазового разделения, работы такого рода необходимо проводить в области очень больших разбавлений, что требует применения специальной высокочувствительной аппаратуры.

В системе полиакриламид (ПАА) + вода + ацетон переход клубок — глобула зафиксирован при изменении состава растворитель — осадитель [5—7]. Однако авторы работ [5—7] не указывают область на фазовой диаграмме, где происходит переход: не приводят сведений о  $\theta$ -составе смеси растворитель + осадитель для ПАА, о граничной кривой фазового разделения (кривая точек помутнения), об устойчивости глобулярного состояния.

Цель настоящей работы — получение информации по этим принципиальным вопросам.

Характеристика образцов ПАА

Образец, №	$[\eta]_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ}$ , дл/г	$\bar{M}_{\eta} \cdot 10^{-6}$ , г/моль
1	0,46	0,92
2	0,62	1,30
3	0,82	1,90
4	4,50	16,00
5	9,80	38,10
6	11,00	49,00

Объектами исследования служили лабораторные образцы линейных гомополимеров ПАА, характеристики которых даны в таблице. Образцы 1, 2, 3, 6 синтезированы в ИВС АН СССР, 4, 5 — в Саратовском филиале НИИ химии и технологии полимеров. Образец 6 использован в работах [6, 7], но ко времени нашего исследования его предельное число вязкости  $[\eta]$  снизилось. Вязкость растворов измеряли вискозиметром Уббелоде со временем истечения воды при  $25^\circ$  84,2 с. Значение  $\bar{M}_{\eta}$  рассчитывали по формуле [8]  $[\eta] = 4,9 \cdot 10^{-3} M^{0,8}$ . Были отобраны только такие образцы, разбавленные водные растворы которых при данной концентрации полимера имели

одну и ту же относительную вязкость в кислой и щелочной области pH. Это служило критерием отсутствия в полимере ионогенных групп.

Точки помутнения растворов ПАА определяли на серийном фотоэлектротурбидиметре ФЭТ методом обратного титрования. Концентрацию полимера варьировали от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-1}$  г/дл, что соответствовало изменению объемной доли полимера  $\Phi_2$  в системе в интервале  $2,3 \cdot 10^{-6} - 2,3 \cdot 10^{-3}$ . Размеры частиц и концентрацию осажденного полимера оценивали методом спектра мутности [9]. Светорассеяние растворов ПАА измеряли на приборе ФПС-2 под углом 90°. Растворы очищали фильтрацией через картонный фильтр марки «Original-E». Калибровку прибора проводили по бензолу, используя отношение Рэлея  $R_{90} = 48 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-1</sup> для  $\lambda = 436$  нм.

Органические осадители (ацетон и метанол) квалификации х.ч. перегоняли и фильтровали через фильтр Шотта № 2.

При титровании осадителем (ацетон, метанол) разбавленных водных растворов ПАА ( $c \leq 0,01$  г/дл) относительно низкой  $M = \sim (1-2) \cdot 10^5$  обнаружили плохую воспроизводимость точек помутнения. Образцы с  $M \approx \sim (4-5) \cdot 10^6$  в процессе титрования не осаждались вообще при добавлении сколь угодно больших количеств осадителя. Система мутнела лишь при хранении в течение длительного времени: от нескольких часов до нескольких суток. Больший или меньший индукционный период образования частиц новой фазы наблюдали также при слиянии водного раствора ПАА и явного избытка осадителя (по сравнению с содержанием осадителя в точке начала фазового разделения). Таким образом, для процесса фазового разделения в изучаемой системе характерны ярко выраженные релаксационные явления, которые не позволяют получить адекватные кривые точек помутнения [10], а также кривые осаждения полимера методом спектротурбидиметрического титрования [11] посредством традиционного способа прямого титрования.

Если же выдержать систему в достаточно пересыщенном состоянии достаточно долгое время, чтобы выделилась полимерная дисперсная фаза, и провести обратное титрование, т. е. постепенно добавлять растворитель — воду, удается получить хорошо воспроизводимые точки помутнения (точки растворения). Эти опыты дают приемлемый метод определения кривых точек помутнения в системе ПАА+вода+органический осадитель, по крайней мере для образцов с  $M < 10^6$ .

В процессе дальнейшей работы обнаружили, что введение в систему даже незначительного количества низкомолекулярной соли NaCl (например, 0,0005 моль/л) обеспечивает для всех образцов хорошую воспроизводимость точек помутнения как при прямом, так и при обратном титровании. Присутствие соли снимает кинетические затруднения процесса фазового разделения, и индукционный период образования частиц новой фазы становится исчезающе мал. Сливание водно-солевого раствора ПАА с избытком осадителя приводит также к фазовому разделению без заметного индукционного периода. При этом доля полимера, выделившегося в виде дисперсной фазы, хорошо воспроизводится в параллельных опытах.

Принимая во внимание эти наблюдения, в настоящей работе определяли точки помутнения следующим простым и быстрым способом. В кювету прибора ФЭТ заливали водно-солевой раствор ПАА и добавляли такое количество осадителя (ацетона, метанола), при котором система становилась визуально мутной. Далее систему термостатировали при  $25,0 \pm 0,1^\circ$  и измеряли оптическую плотность, добавляя небольшими порциями водный раствор NaCl такой же концентрации, что в исходной смеси. Объемную долю осадителя  $\gamma_0$ , отвечающую полному растворению полимера, принимали за границу фазового разделения в системе с данной концентрацией полимера. Отметим, что в присутствии соли можно работать при незначительном пересыщении исходной системы, это существенно ускоряет определение точек помутнения.

Специальными опытами установили, что положение граничной кривой фазового разделения не зависит от концентрации NaCl в системе ПАА+вода+ацетон по крайней мере в интервале  $0 \leq c_s \leq 0,01$  моль/л (рис. 1).

Из этого факта следует важный вывод о том, что небольшие добавки соли не влияют на термодинамические параметры системы и снимают лишь кинетические затруднения образования частиц новой фазы в области малых концентраций полимера  $c$ . Это позволяет распространить закономерности, относящиеся к граничной области фазового разделения, полученные в присутствии соли, на бессолевую систему и дает метод определения точек помутнения в такой системе. Вывод о независимости параметров фазового разделения от содержания соли подтверждается также данными о том, что доля полимера, выпавшего в осадок при определенных значениях  $\gamma$  и  $c$ , не изменяется в интервале  $c_s=0,0005-0,2$  моль/л.

Вопрос о механизме влияния ионов соли на кинетику процесса фазового разделения в изучаемой системе остается открытым. Здесь отметим

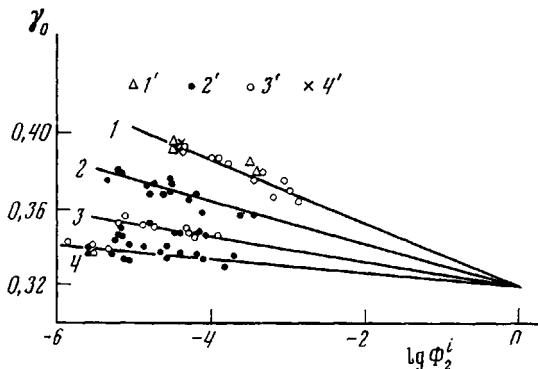


Рис. 1. Зависимость объемной доли осадителя  $\gamma_0$  от логарифма объемной доли полимера  $\Phi_2^i$  в точке начала фазового разделения системы ПАА + вода + ацетон при  $25^\circ$  для образцов 1 (1), 3 (2), 5 (3), 6 (4) при  $c_s=0$  (1'),  $0,0005$  (2'),  $0,005$  (3') и  $0,01$  моль/л (4')

только, что мы наблюдали увеличение размера частиц выделяющейся фазы с увеличением содержания соли в интервале  $0-0,001$  моля, в то же время в области  $c_s=0,001-0,2$  моль/л размер частиц остается неизменным при данных  $\gamma$  и  $c$ . Эти вопросы в настоящее время изучаются подробно, особенно в связи с тем, что возможность регулирования размера частиц новой фазы чрезвычайно важна при исследовании системы полимер+растворитель+осадитель методом спектротурбидиметрического титрования [12].

На рис. 1 представлены результаты определения точек помутнения в системе ПАА+вода+ацетон с разным содержанием NaCl для четырех образцов ПАА в координатах уравнения Элиаса  $\gamma_0=\lg \Phi_2^i$  ( $\Phi_2^i$  — объемная концентрация полимера в точке начала фазового разделения) [10]. Как видно, точки хорошо укладываются на прямые. При данной концентрации полимера началу фазового разделения в системе соответствует тем большее содержание осадителя (значение  $\gamma_0$ ), чем меньше ММ образца. Экстраполяция прямых к  $\lg \Phi_2^i \rightarrow 0$  отсекает на оси ординат один и тот же отрезок, отвечающий, согласно Элиасу,  $\theta$ -составу смеси вода+ацетон,  $\gamma_0=0,32$ . На рис. 2 приведены зависимости  $\gamma_0 - \lg \Phi_2^i$  для трех образцов ПАА при использовании в качестве осадителя метанола ( $c_s=0,005$  моль/л). Для системы ПАА+вода+метанол выполняются те же закономерности фазового разделения, что и для системы ПАА+вода+ацетон.  $\theta$ -составу смеси вода+метанол отвечает значение  $\gamma_0=0,41$ .

Измерение концентрационной зависимости функции светорассеяния  $Kc/R_{90}$  ( $K$  — оптическая константа) растворов образца 1 показало, что в смешанных растворителях вода+ацетон при  $\gamma=0,32$  и вода+метанол при  $\gamma=0,41$  второй вириальный коэффициент  $A_2=0$  (рис. 3). Тем самым доказана применимость метода Элиаса для определения  $\theta$ -состава в системе ПАА+вода+осадитель. В опытах по светорассеянию соль в растворы не

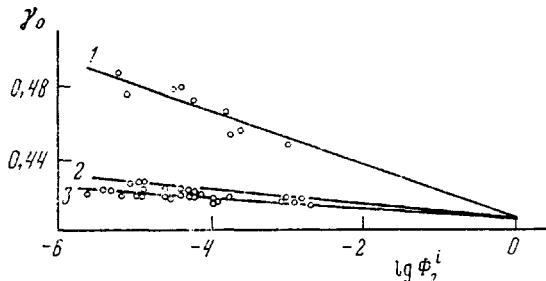
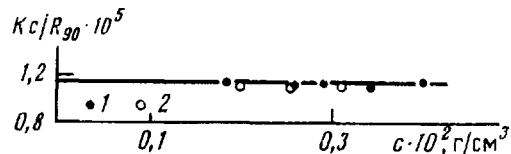


Рис. 2. Зависимость объемной доли осадителя  $\gamma_0$  от логарифма объемной доли полимера  $\Phi_2^i$  в точке начала фазового разделения в системе ПАА + вода + метанол при  $25^\circ$  для образцов 2 (1), 4 (2), 6 (3) при  $c_s=0,005$  моль/л

вводили. Следует отметить, что полученное по светорассеянию значение  $M_w=0,9 \cdot 10^5$  совпало с  $\bar{M}_n$  (таблица).

Данные о  $\theta$ -составе смеси вода+ацетон и ходе граничной кривой фазового разделения позволяют высказать определенные суждения о положении области перехода клубок — глобула [5, 6] на фазовой диаграмме. В работе [5] наблюдали переход для ПАА с  $M=5 \cdot 10^6$  при  $\gamma=0,39$  ( $c<0,001$  г/дл). В работе [6] для образца 6 глобулярное состояние при  $c=(2-4) \cdot 10^{-4}$  г/дл соответствовало  $\gamma=0,35$ . Имея в виду, что для смеси вода+аце-

Рис. 3. Концентрационная зависимость функции светорассеяния  $Kc/R_{90} \cdot 10^5$  для раствора ПАА (образец 1) в смесях вода + ацетон при  $\gamma=0,32$  (1) и вода + метанол при  $\gamma=0,41$  (2)



тон  $\gamma_\theta=0,32$ , можно заключить, что переход происходит, как это и предсказывает теория, ниже  $\theta$ -точки (при большем значении  $\gamma$ ). С другой стороны, из сопоставления условий перехода ( $M$ ,  $c$ ,  $\gamma$ ) с положением полученных граничных кривых фазового разделения (рис. 1) следует, что в обоих случаях переход происходит и при значениях  $\gamma$ , больших тех, которые соответствуют началу фазового разделения.

Таким образом, по-видимому, в работах [5, 6] переход клубок — глобула зафиксирован в области, где водно-ацетоновый раствор высокомолекулярного ПАА находится в состоянии пересыщения (в кинетически устойчивом, метастабильном состоянии). Склонность бессолевых водно-ацетоновых растворов к реализации метастабильного состояния облегчает наблюдение перехода клубок — глобула, так как расширяет интервал концентраций, в котором его можно наблюдать.

С другой стороны, для фиксации перехода клубок — глобула важно, чтобы глобулярное состояние также было достаточно устойчивым. О том, что в системе ПАА+вода+ацетон это условие выполняется в широкой области значений  $\gamma$  и  $c$ , свидетельствует ряд фактов. Это и неизменность размера глобул (отсутствие агрегации) вплоть до  $\gamma \approx 0,75$  в работе [5], и обнаружение глобулярного состояния при относительно высокой концентрации полимера ( $c<0,01$  г/дл) в работе [7], и, наконец, отсутствие фазового разделения в наших опытах по титрованию водных растворов высокомолекулярных образцов ПАА  $c=(2-6) \cdot 10^{-3}$  г/дл ацетоном вплоть до значений  $\gamma \approx 0,8-0,9$ . Однако, как уже упоминалось, после длительного хранения системы с большим содержанием осадителя становятся все же мутными, откуда следует, что дисперсия глобул, как и большинство коллоидных систем, обладает не термодинамической, а лишь кинетической стабильностью.

Для менее изученной системы ПАА+вода+метанол ситуация представляется аналогичной. Для образца б ( $c \leq 0,01$  г/дл) переходу клубок — глобула отвечает  $\gamma = 0,5$  [7]. Это значение больше, чем при  $\theta$ -составе ( $\gamma_\theta = -0,41$ ) и существенно больше, чем соответствующее содержание метанола в точке помутнения при данной концентрации полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
2. *Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М., 1985. 192 с.
3. *Sun S.-T., Nishio I., Swislow G., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 5971.
4. *Stěpánek P., Koňák C., Sedláček B.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1214.
5. *Nishio I., Sun S.-T., Swislow G., Tanaka T.* // Nature. 1979. V. 281. № 5728. P. 208.
6. *Барановская И. А., Кленин С. И., Молотков В. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 607.
7. *Кленин С. И., Быкова Е. Н., Барановская И. А., Молотков В. А., Курлянкина В.* // Тез. докл. XX науч. конф. ИВС АН СССР «Химия и физика высокомолекулярных соединений». Л., 1983. С. 58.
8. *Klein J., Conrad K.-D.* // Makromolek. Chem. 1978. V. 179. № 6. S. 1635.
9. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. 176 с.
10. *Elias H.-G.* // Fractional of Synthetic Polymers, Principles and Practices/Ed. by Tung L. H. N. Y., 1977. P. 345.
11. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2149.
12. *Щеголев С. Ю.* Дис... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 265 с.

Научно-исследовательский  
институт химии  
при Саратовском государственном  
университете им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
17.XII.1986

УДК 541.64:542.954

#### СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНХИНОДИИМИДОВ СЕЛЕКТИВНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОННАМИДОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А.,  
Бахмутов В. И.

Ранее нами синтезирован и описан ряд новых полимеров — полиарилентиохинодиимидов [1, 2], обладающих свойствами высокоомных полупроводников [3]. В продолжение работы по синтезу и исследованию свойств полигетероариленов со связью сера — азот в основной цепи нами были получены кислородсодержащие аналоги тиохинодиимидов — полиариленсульфонхинодиимиды (ПАСХ). Поскольку прямой синтез не представлялся возможным, была предпринята попытка получить такие полимеры окислением полиариленсульфонамидов (ПАСА).

Двухъядерные ароматические дисульфохлориды получали с использованием хлорсульфоновой кислоты по известной методике [4]. 1,3-Фенилендисульфохлорид перекристаллизовывали из бензола. Температуры плавления всех веществ совпадают с литературными данными. 1,4-Фенилендиамин кипятили с активированным углем и перекристаллизовывали из изопропилового спирта,  $T_{пл}=140^\circ$ , что соответствует литературным данным.

Для получения N,N'-бис-(фенилсульфо)-1,4-фенилендиамина к раствору 1,5 г (0,0138 моля) 1,4-фенилендиамина (ФДА) и 3,7 мл пиридина в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  прика-