

УДК 541.64:536.7:532.77

САМОДИФФУЗИЯ И ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНДИОЛА

Згадзай О. Э., Маклаков А. И., Скирда В. Д., Чалых А. Е.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля и интерференционным микрометодом исследовано фазовое равновесие в системе полиоксипропилендиол — вода с НКТС. Анализ формы диффузионных затуханий, которые в данной системе носят сложный характер, а также экспериментально полученных значений населенностей позволил построить фазовые диаграммы в области 250—315 К. Образующаяся при фазовом распаде концентрированная по полимеру фаза представляет собой практически безводный полиоксипропилендиол.

Изучение фазовых равновесий в растворах полимеров является актуальной задачей как с практической, так и с теоретической точек зрения. Наиболее простым методом регистрации фазовых переходов в системах, характеризующихся аморфным расслоением, является определение точек помутнения [1]. Чувствительны к процессам фазового расслоения макроскопическая вязкость растворов [2, 3] и концентрационный профиль в процессах взаимодиффузии [4]. Изменение динамических свойств макромолекул и молекул низкомолекулярного компонента при фазовом расслоении успешно регистрировали в широком диапазоне концентраций растворов методами спиновых зондов и меток [5, 6]. Аналогичные результаты описаны для коэффициентов взаимодиффузии и показана возможность использования их температурных зависимостей для построения диаграмм фазового состояния [7]. В работе [8] было впервые отмечено изменение трансляционной подвижности макромолекул в ходе фазового расслоения и указано на перспективность изучения многих особенностей последнего по измерениям коэффициентов самодиффузии D_s -методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

Цель настоящей работы — исследование указанным методом фазового расслоения в водных растворах полиоксипропилендиола (ПОПД) в широком диапазоне температур и концентраций и построение на основании полученных методом ЯМР результатов диаграммы фазового состояния. Система ПОПД — вода в отличие от ранее изученных [7, 8] относится к сравнительно малоисследованному классу систем с НКТС, которые нередко не обладают завершенной фазовой диаграммой [1] и характеризуются сложным поведением, проявляющимся в неоднозначности получающихся разными авторами диаграмм фазового состояния [9, 10].

Объектами исследования служили ПОПД с $M_w=1025$ и $M_w/M_n=1,15$ и дистиллированная вода с $n_D^{20}=1,3329$. Для проведения ЯМР-исследований приготовили образцы смесей исходных компонентов с весовыми концентрациями полимера $\phi=5, 12, 22, 31, 52, 54, 60, 94$ и 97% . Перед измерениями ампулы выдерживали длительное время (не менее 1 сут) при 280 К до получения прозрачных гомогенных растворов. Приготовленные таким образом образцы после их визуального осмотра вносили непосредственно в предварительно охлажденный до 280 К датчик ЯМР-спектрометра с рабочей частотой протонного резонанса 60 МГц [11]. Измерения D_s проводили методикой стимулированного эха [12] с импульсным градиентом магнитного поля, максимальная амплитуда которого составляла 50 Тл/м. Минимальный шаг температуры во всем интервале измерений от 250 до 335 К равен 1°, точность ее поддержания $\pm 0,2^\circ$.

Диффузионные затухания, из которых вычисляли коэффициенты самодиффузии и определяли их населенности в изучаемой системе, описывали выражением вида

$$A(g) = A(0) \sum_{i=1}^n p(D_{si}) \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D_{si} t_d), \quad (1)$$

где $A(0)$ – начальная амплитуда сигнала эха при величине импульсного градиента магнитного поля $g=0$; γ – гиромагнитное отношение протонов; δ – длительность импульсов градиента поля; t_d – время диффузии; $p(D_{si})$ – весовая доля протонов с коэффициентом самодиффузии D_{si} или населенность коэффициента D_{si} ; n – число групп молекул с различными D_{si} или число экспонент в выражении (1). Для определенности нумерации i коэффициентов самодиффузии в формуле (1) введена так, что меньшим i соответствуют большие значения D_{si} .

В целях сравнения с результатами ЯМР-исследований на тех же образцах изменили фазовое расслоение методом точек помутнения в интервале 250–325 К. Одновременно исследовали процессы диффузионного смешения компонентов и системе ПОПД – вода методами оптической интерферометрии [4, 13]. Методика проведения этих измерений не отличалась от подробно описанной в работе [4]. В отличие от первых двух методов, в которых регистрировался процесс фазового расслоения в режиме ступенчатого повышения или понижения температуры, в последнем случае происходит самопроизвольное смешение приведенных в контакт компонентов (ПОПД и воды) в изотермических условиях с последующим повышением или понижением температуры с целью идентификации фазового расслоения в области сформировавшихся растворов.

Типичные кривые диффузионного затухания $A(g)$ показаны на рис. 1. Как и следовало ожидать, диффузионное затухание в выбранных координатах для исходных ПОПД и воды представляется прямой 1, что характерно для экспоненциального затухания и соответствует $n=1$ в формуле (1). В однородных гомогенных растворах, существующих при температурах ниже температур фазового расслоения $T_{\text{фр}}$, наблюдаются диффузионные затухания типа представленной на рис. 1 кривой 2. Для этих растворов число групп молекул с различными коэффициентами самодиффузии $n=2$, а полученные из анализа диффузионного затухания величины $p(D_{si})$ совпадали с исходными концентрациями компонентов в образцах. Значения D_{si} характеризуют в данном случае трансляционную подвижность молекул воды и ПОПД в растворах (i можно принять равным единице и двум соответственно) и зависят от концентрации компонентов.

При нагревании растворов до температур, при которых происходит переход системы (рис. 2) в область двухфазного состояния, т. е. при $T > T_{\text{фр}}$, можно ожидать увеличения числа экспонент в выражении (1) по крайней мере до $n=4$, что соответствовало бы двум значениям D_{si} для воды и двум для ПОПД в существующих фазах расслоившегося образца. В работе [8], в частности, отмечалось, что вблизи $T_{\text{фр}}$ может наблюдаться даже целый спектр значений D_{si} . Однако результаты наших измерений показали, что в области концентраций ПОПД $\phi < 0,5$ при $T > T_{\text{фр}}$ характерным становилось диффузионное затухание, изображенное на рис. 1 кривой 3, а количество экспонент n с разными D_{si} в выражении (1) при этом изменялось только от двух до трех. При $\phi > 0,5$ и температурах, лишь немного превышающих $T_{\text{фр}}$, $n=4$, но при дальнейшем росте температуры и в этих образцах число экспонент также становилось равным трем.

Даже формальное рассмотрение приведенных данных показывает, что поскольку гомогенные растворы ПОПД в воде характеризуются только двумя значениями D_{si} , обнаруживаемое с ростом температуры увеличение n может служить критерием фазового расслоения в системе. Температуры, при которых в образцах с различным содержанием ПОПД количество экспонент в $A(g)$ становится больше двух, принимались за $T_{\text{фр}}$ и по полученным таким образом точкам была построена фазовая диаграмма, представленная на рис. 2. Однако очевидно, что подобный способ построения диаграммы требует проведения измерений для большого количества образцов с различным содержанием ПОПД.

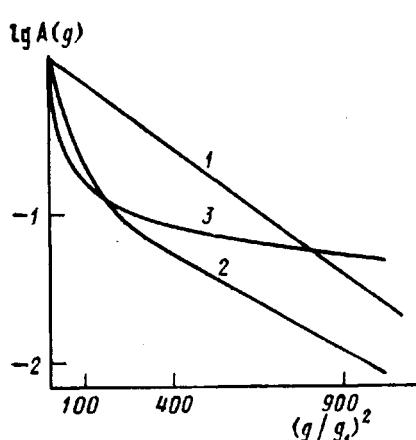


Рис. 1

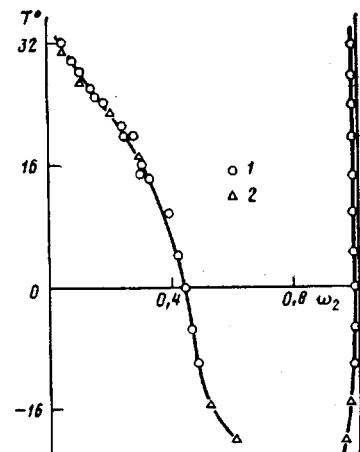


Рис. 2

Рис. 1. Форма диффузионного затухания в чистом ПОПД (1) и его водных растворах с $\varphi=0,30$ при $T < T_{\text{fp}}$ (2) и с $\varphi=0,52$ при $T > T_{\text{fp}}$ (3). $g_i=1,56 \text{ Тл/м}$

Рис. 2. Диаграмма фазового состояния системы ПОПД – вода. Значения T_{fp} получены: 2 – как температуры появления обогащенной полимером фазы, 1 – расчетом по формуле (2)

Более полное представление о фазовом расслоении в водных растворах ПОПД может быть получено, на наш взгляд, из анализа величин D_{si} и их населенностей. Обратимся к зависимостям $\lg D_{si}$ от обратной температуры, приведенным на рис. 3. Определив в соответствии с формулой (1) из диффузионных затуханий, полученных для образцов с различным содержанием ПОПД при разных температурах, значения коэффициентов самодиффузии D_{s1} для воды, D_{s2} для ПОПД в гомогенном растворе и разбавленной фазе, а также D_{s3} для ПОПД в концентрированной фазе, появляющейся при $T > T_{\text{fp}}$, разделили экспериментальные зависимости, представленные на рис. 3, на три группы: I и II соответствуют компонентам с населенностями $p(D_{s1})$ и $p(D_{s2})$, III – фазе с населенностью $p(D_{s3})$ и расплаву ПОПД.

Для однородных гомогенных растворов ПОПД в воде при $T < T_{\text{fp}}$ температурные зависимости D_{si} имеют обычный вид [14]. Сравнение зависимостей показывает, что энергия активации самодиффузии возрастает с уменьшением температуры, особенно ниже 273 К, а также с уменьшением содержания воды в системе, причем для разбавленных растворов ПОПД энергия активации близка к величине, полученной для воды. В отличие от гомогенных растворов в области фазового расслоения при $T > T_{\text{fp}}$ соответствующие D_{si} для растворов разных концентраций совпадают и ложатся на единые кривые.

Как видно из рис. 3, начиная с температур появления коэффициента самодиффузии D_{s3} , для групп кривых I и II наблюдается резкий рост D_{s1} и D_{s2} , вызванный, очевидно, наложением температурной и концентрационной зависимостей. Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициенты самодиффузии, соответствующие D_{s3} , совпадают с D_s расплава ПОПД (рис. 3, группа кривых III) во всем температурном диапазоне измерений. Такое совпадение указывает на то, что при фазовом расслоении в концентрированную по полимеру фазу выпадает практически безводный ПОПД. Присутствия воды в обогащенной полимером фазе не удалось обнаружить и по данным ИК-спектроскопии: в пробе этой фазы из образца с $\varphi=0,30$ отсутствуют полосы как свободной, так и связанной воды, причем спектр оказался полностью идентичным спектру чистого ПОПД. Становится понятным наличие только трех экспонент в выражении (1) после фазового расслоения системы: две из них относятся к молекулам полимера и воды в растворе, а одна – к фазе с чистым ПОПД.

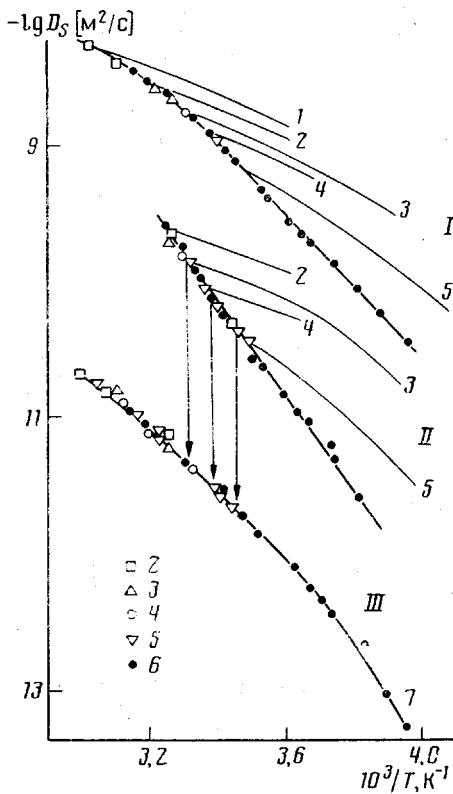


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость парциальных коэффициентов самодиффузии растворителя (I) и полимера (II, III) в растворах ПОПД в воде разной концентрации: $\phi=0$ (1); 5,3 (2); 12,2 (3); 21,7 (4); 31,3 (5); 53,6 (6) и 100 вес. % (7). Сплошные линии получены при $T < T_{\text{фп}}$, темные точки — при $T > T_{\text{фп}}$. Стрелками указаны температуры появления полимерной фазы и соответствующие ей D_{s2}

Рис. 4. Температурная зависимость относительной населенности обогащенной полимером фазы для образца с $\phi=0,52$

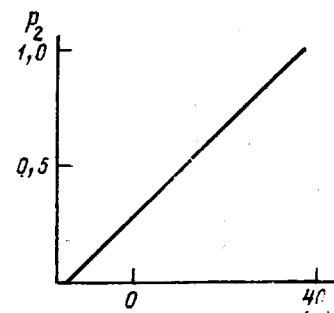


Рис. 4

Принимая во внимание, что в концентрированную фазу выпадает безводный ПОПД, для весовой доли ω_2 в разбавленной фазе при $T > T_{\text{фп}}$ легко получить

$$\omega_2 = \frac{\varphi p_1}{1 - \varphi p_2}, \quad (2)$$

где p_1 и p_2 — относительные населенности ПОПД, равные

$$p_1 = \frac{p(D_{s2})}{p(D_{s2}) + p(D_{s3})}, \quad p_2 = 1 - p_1, \quad (3)$$

Для построения фазовой диаграммы, очевидно, достаточно исследовать поведение характеризующих составы сосуществующих фаз населенностей $p(D_{s2})$ и $p(D_{s3})$ в зависимости от температуры для образца какой-либо одной произвольно выбранной концентрации. Совпадение $p(D_{s2})$ и $p(D_{s3})$ для образцов с различной исходной концентрацией является достаточно надежным критерием корректности такого построения. Из данных рис. 2 можно заключить, что для получения наиболее полной информации о фазовой диаграмме системы ПОПД — вода нужно использовать образец с $\varphi \geq 0,5$.

На рис. 4 приведен график зависимости рассчитанных по формулам (3) относительных населенностей p_2 от температуры для образца с $\varphi=0,52$. Как видно, в диапазоне температур от 258 до 308 К относительная населенность фазы с чистым ПОПД изменяется от нуля до единицы и практически линейно зависит от температуры.

Полученная по формуле (2) и данным рис. 4 левая ветвь фазовой диаграммы для системы ПОПД — вода приведена на рис. 2. Видно, что точки фазовой диаграммы, рассчитанные из населенностей и полученные по измерениям температур, при которых количество экспонент в диффузионном затухании становилось больше двух, ложатся фактически на одну кривую. Это является подтверждением справедливости приведенных рассуждений. Правая ветвь фазовой диаграммы совпадает с $\varphi=1$.

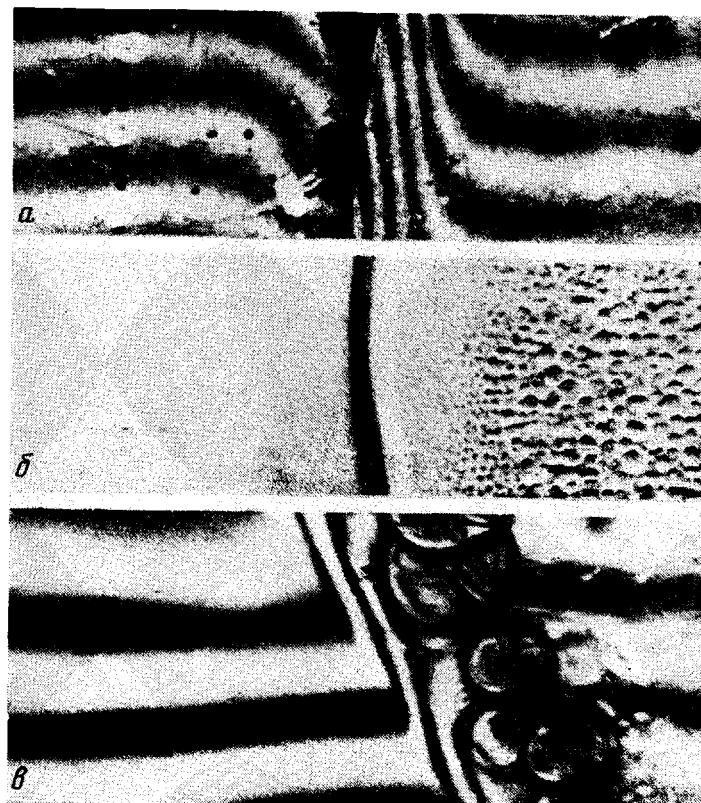


Рис. 5. Интерферограммы зоны взаимодиффузии в системе ПОПД – вода: *а* – частичное совмещение компонентов, 25°, 20 мин; *б* – после подъема температуры до 30°; *в* – зоны распада в поляризованном свете

Полученная методом ЯМР диаграмма фазового состояния находится в хорошем согласии с результатами, следующими из других методов исследования. Так, всеми использованными в работе методами показано отсутствие полной совместимости ПОПД с водой во всем исследованном диапазоне температур. В методе оптической микроинтерферометрии это проявляется в наличии четкой фазовой границы раздела, хорошо видной на рис. 5, *а* и разделяющей зону взаимодиффузии на область растворов ПОПД в воде I и область растворов воды в ПОПД II. Фазовая граница наблюдается и визуально при исследовании систем методом точек помутнения. При повышении температуры в указанных выше областях в полном соответствии с диаграммой фазового состояния происходит фазовый распад, сопровождающийся, как видно из рис. 5, *б*, образованием частиц дисперсных фаз. Расчет составов существующих фаз по значениям граничных концентраций совпадает с данными, полученными методом ЯМР по D_{si} , T_{fp} , $p(D_{si})$. Некоторое расхождение полученных нами диаграмм фазового состояния с описанными в работах [9, 15] можно связать со спецификой образования растворов, вызванной происходящими в исследованных системах процессами самоэмульгирования, (рис. 5), как было ранее отмечено в работе [10].

Авторы благодарят Н. Н. Авдеева и В. Г. Черткова за постановку интерференционных экспериментов и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. С. 69.
2. Dobye P., Chu B., Woerman D. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 1. P. 249.
3. Тагер А. А., Древаль В. Е., Хабарова К. Г. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1593.
4. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования. М., 1979. 304 с.

5. Александрова Т. А., Вассерман А. М., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 396.
6. Александрова Т. А., Вассерман А. М., Коварский А. П., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 137.
7. Друэль Н. И., Чалых А. Е., Крейтус А. Э. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1981. № 2. С. 199.
8. Скирда В. Д., Маклаков А. И., Серебренникова Т. А. // Тез. докл. II Науч.-техн. конф. по пластификации полимеров. Казань, 1984. С. 35.
9. Кузнецов В. Н., Коган В. Б., Вилесова М. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 6. С. 1330.
10. Абросенкова В. Ф., Владавец И. Н. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 1. С. 926.
11. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
12. Tanner J. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2523.
13. Чертков В. Г., Чалых А. Е. // Завод. лаб. 1985. Т. 51. № 2. С. 45.
14. Згадзай О. Э., Маклаков А. И. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 11. P. 621.
15. Вшивков С. А., Тагер А. А., Ланцева Н. В., Логинова Л. А. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Вып. 2. Саратов, 1977. С. 3.

Казанский государственный университет
имени В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
18.VII.1986

Институт физической химии
АН СССР

SELFDIFFUSION AND PHASE PLY SEPARATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYOXYPROPYLENE DIOL

Zgadzai O. E., Maklakov A. I., Skirda V. D., Chalykh A. Ye.

Summary

Phase equilibrium in the polyoxypropylene diol – water system having the lower consolute temperature has been studied by impulse NMR method and interference micromethod. Basing on analysis of the shape of diffusional attenuations having the complicated character in this system and on experimentally obtained occupations values the phase diagrams were derived for the 250–315 K region. The concentrated towards a polymer phase formed after phase separation is polyoxypropylene diol practically free of water.