

УДК 541.64:596.7:532.77

## ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А.

Обнаружена новая морфологическая форма ПЭО, которая формируется из разбавленных водных растворов полимера при их концентрировании. Эта форма представляет собой фибрillлярные частицы коллоидной степени дисперсности, которые проявляют свойства кристаллических частиц. Таким образом, в системе ПЭО – вода существует кривая ликвидуса-2 в диапазонах  $0,02 < c < 0,06$  вес. долей и  $20^\circ < T < 80^\circ$ . Эти частицы могут играть существенную роль в различных областях применения водных растворов ПЭО и в методах анализа, чувствительных к их присутствию.

Диаграмма состояния системы ПЭО – вода, построенная по данным традиционных методов, включает в себя замкнутую область фазового разделения жидкость – жидкость с НКТС  $\sim 100^\circ$  и кривую ликвидуса-1, проходящую от  $T_{\text{пл}} = 67$  до  $\sim 0^\circ$  при концентрации с полимера  $\sim 50\%$  [1, 2]. Из этой фазовой диаграммы следует, что наиболее важная в практическом отношении область разбавленных по полимеру композиций в диапазоне температур  $0–80^\circ$  отвечает существованию истинного однофазного раствора.

На самом же деле в этой области диаграммы состояния в системе присутствуют частицы полимера коллоидной степени дисперсности, свойства которых подробно изучены методом спектра мутности в работе [3]. В частности, обнаружено, что частицы растворяются (плавятся) с тем большей скоростью  $v$ , чем выше температура и ниже концентрация  $c$ . Экстраполяция скорости плавления частиц к  $v \rightarrow 0$  в определенном диапазоне концентраций с дает на диаграмме состояния новую характеристическую кривую ликвидуса-2 [3].

Таким образом, в конфигуративных точках, расположенных выше ликвидуса-2, происходит растворение частиц, которые представляют собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов исходного образца полимера. Параметры этих частиц, остающихся в системе после растворения основной доли полимера (размеры, числовая и массово-объемная концентрация), зависят от образца полимера и, главное, от длительности его хранения. Дело в том, что полимер, как правило, хранится в условиях переохлаждения относительно ликвидуса-1, поэтому при хранении полимер кристаллизуется, что и ведет к увеличению концентрации частиц после растворения основной массы полимера.

Следовательно, ликвидус-2 характеризует частицы, сформировавшиеся в образце полимера неконтролируемым образом: при выделении полимера из раствора после синтеза, далее в процессе его высушивания, хранения и т. д., в результате перемещения конфигуративной точки под кривую ликвидуса-1 и выдерживания ее там в процессе хранения воздушно-сухого (5–8% воды) образца полимера.

Согласно данным работы [3], под кривой ликвидуса-2 частицы будут оставаться в системе неопределенно долго, что следует иметь в виду в случае практического применения водных растворов ПЭО, а также при их исследовании методами, чувствительными к их присутствию в растворе (светорассеяние, ДЛП в потоке и т. д.), тем более что ликвидус-2 рас-

положен в области разбавленных по полимеру композиций ( $0,02 < c < 0,06$  вес. доли).

В рамках дальнейшего изучения системы ПЭО – вода возникает вопрос: имеет ли ликвидус-2 равновесно-термодинамическое значение или он только опосредованно характеризует предысторию образца полимера.

Выяснению этого вопроса были посвящены исследования, результаты которых представлены ниже.

Если ликвидус-2 имеет термодинамическое значение (или таковой располагается поблизости), то в системе ПЭО – вода, освобожденной от частиц, снова должны формироваться частицы, если конфигуративная точка пересечет кривую ликвидуса-2. В данной работе мы перемещали конфигуративную точку по изотерме ( $T \sim 25^\circ$ ) слева направо, т. е. путем концентрирования растворов полимера. Чтобы в исходном состоянии системы отсутствовали частицы-кристаллиты, приготавливали растворы такой малой концентрации, чтобы в них не фиксировались частицы методом спектра мутности в изменениях на ФЭК в кюветах длиной  $l=5$  см ( $\tau=0$ ).

В некоторых случаях для более полного растворения частиц систему нагревали до  $60^\circ$  и (или) центрифугировали 20 мин при 7000 об./мин.

В работе использовали импортный образец WSR-301 (ПЭО-1), а также отечественные образцы марки «Карболит» (ПЭО-2, ПЭО-3). Характеристические вязкости образцов, измеренные в воде при  $30^\circ$ , равны 8,2; 16,0 и 9,6 дL/g соответственно, а  $M_n$ , рассчитанные по формуле Марка – Куна – Хаувинка [4], составляют соответственно  $1,5 \cdot 10^6$ ;  $3,5 \cdot 10^6$  и  $1,8 \cdot 10^6$ .

Полимер растворяли 16 ч при  $25^\circ$  при слабом перемешивании. Порцию раствора (исходной концентрации 0,1 г/дл) помещали в мешок из полупроницаемой мембраны (целлофана). По мере вытекания воды из мешка концентрация раствора повышалась. Через определенные промежутки времени из мешка брали порцию раствора и измеряли его спектр мутности.

Опыты показали, что по мере повышения концентрации полимера в системе формируются частицы новой фазы, параметры которых представлены на рис. 1 и 2.

По мере увеличения концентрации полимера увеличивается концентрация частиц новой фазы, возрастают размеры частиц, следовательно, конфигуративная точка углубляется в область фазового разделения. Для сравнения на этих же рисунках приведены параметры частиц, оставшихся в системе после растворения основной массы полимера с концентрацией  $c=2$  г/дл и последующего разбавления этого раствора (рис. 1, кривая 2) и после растворения основной массы полимера при данной концентрации (рис. 1, кривая 3).

Видно, что параметры частиц во всех случаях качественно одинаковы и соизмеримы друг с другом. Более естественным представляется меньшая концентрация и меньшие размеры вновь сформированных частиц, так как при данной концентрации систему не оставляли для равновесного формирования частиц в условиях неподвижной конфигуративной точки. Для отдельных порций раствора ПЭО-3 такие эксперименты были проведены и показали, что частицы новой фазы в изотермических условиях и при  $c=\text{const}$  продолжают формироваться в течение 4–5 сут, т. е. с очень малой скоростью.

В двух случаях (рис. 1, а, б)  $\tau \rightarrow 0$  при близких концентрациях полимера, что свидетельствует о совпадении границы области фазового разделения при перемещении конфигуративной точки по изотерме в противоположных направлениях.

Формирование частиц новой фазы происходит и при других способах концентрирования: путем их выпаривания при  $60^\circ$  и атмосферном давлении (раствор ПЭО-3,  $c_{\text{исх}}=0,1$  г/дл), при  $30^\circ$  и давлении  $p=10^{-3}$  мм рт. ст. (раствор ПЭО-3,  $c_{\text{исх}}=0,05$  г/дл) (рис. 2).

Значения концентраций раствора, при которых  $\tau \rightarrow 0$ , для  $30$  и  $60^\circ$  мало различаются, что говорит о сильной температурной зависимости граничной кривой, как и в случае ликвидуса-2 из работы [3].

Параметры частиц, оставшихся в растворе, различны для разных образцов полимера в силу неодинаковой предыстории образцов. В отличие от этого параметры частиц, формирующихся при концентрировании растворов, в пределах погрешности эксперимента одинаковы для всех образцов полимера (рис. 1).

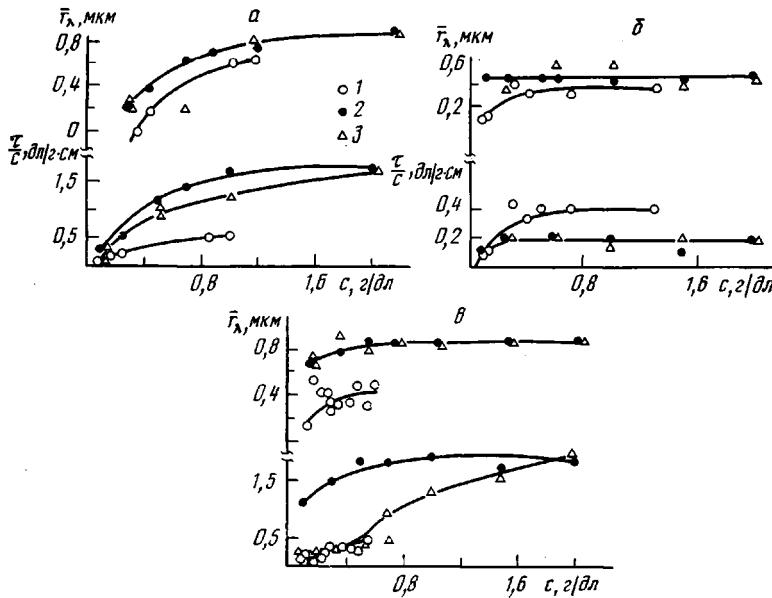


Рис. 1. Формирование частиц новой фазы при концентрировании растворов (1) ПЭО-2 (а), ПЭО-1 (б) и ПЭО-3 (в) в сравнении с растворением частиц при разбавлении растворов концентрации  $c=2$  г/дл (2) и с параметрами частиц, оставшихся в системе после растворения основной массы полимера при данной концентрации (3).  $\tau/c$  — приведенная мутность системы при  $\lambda=546$  нм;  $r_\lambda$  — средний размер частиц

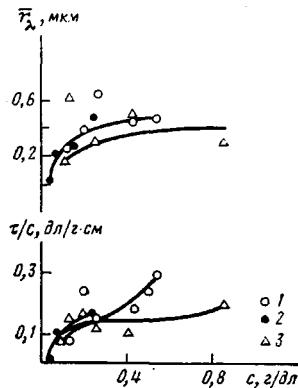


Рис. 2

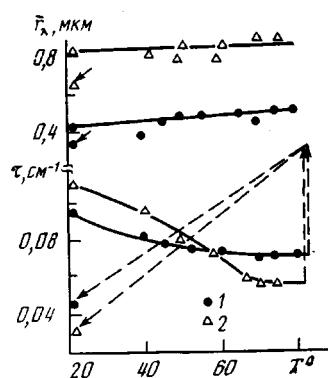


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость параметров частиц в растворе ПЭО-3 ( $c=0,32$  г/дл). 1 — частицы, образовавшиеся при концентрировании раствора исходной концентрации 0,1 г/дл; 2 — частицы, оставшиеся в растворе после растворения основной массы полимера. Вертикальные прямые означают рост мутности системы при температуре жидкокристаллического разделения. Точки со стрелками относятся к частицам после охлаждения системы до 20°

Частицы, оставшиеся в растворе после растворения и вновь сформированные при концентрировании при повышении температуры (рис. 3), показывают одинаковые свойства, которые можно интерпретировать как плавление (растворение) в результате выхода конфигуративной точки за пределы области фазового разделения типа жидкость — кристалл. Интервал плавления довольно широкий, что говорит об их большой морфологической неоднородности. В первую очередь плавятся менее совершенные (и меньшие по размеру) частицы, поэтому средний размер частиц увеличивается. Этот эффект увеличения размеров (структурной неоднород-

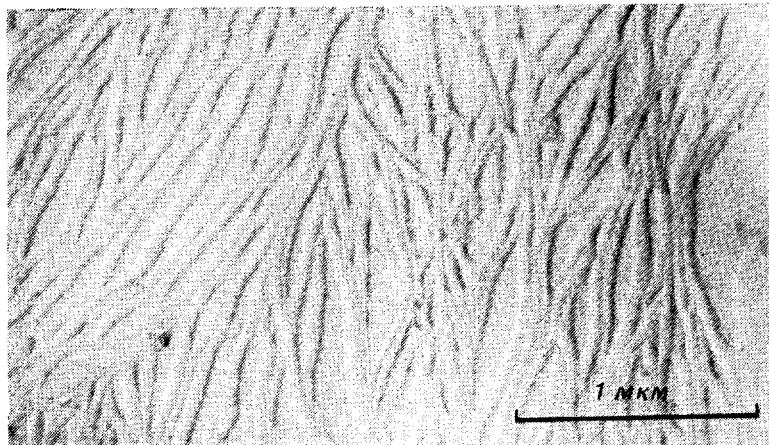


Рис. 4. Электронная микрофотография кристаллитов ПЭО-3, полученных при концентрировании водного раствора  $c=0,1$  г/дл.  $\times 40\,800$

ности) был бы еще большим, если бы учесть уменьшение относительного показателя преломления частиц из-за их плавления, что следует из существенного уменьшения мутности системы. Однако на этом этапе такую детализацию не проводили.

По данным электронной микроскопии, полученным методом реплик (рис. 4), частицы, возникшие при концентрировании разбавленных растворов ПЭО, имеют характерную фибрillярную структуру.

Наибольшего внимания заслуживает совершенно уникальный факт, отмечаемый, по-видимому, впервые, когда в одной системе полимер — низкомолекулярный компонент в одних и тех же условиях ( $T>80^\circ$ ) частицы одного типа (кристаллической структуры) плавятся (разрушаются), а частицы другого типа (фазовое разделение жидкость — жидкость) формируются. Скорости фазовых превращений жидкость — кристалл и жидкость — жидкость различаются на много порядков.

Фазовое разделение жидкость — жидкость происходит практически мгновенно после пересечения конфигуративной точки бинодали (рис. 3, вертикальные штриховые линии), а частицы кристаллического типа формируются в течение нескольких суток (под ликвидусом-2).

После выхода конфигуративной точки из «бинодального круга» полимер растворяется (основная его масса) практически мгновенно, во всяком случае с такой большой скоростью, которую не удается зафиксировать, в то же время частицы кристаллического типа плавятся очень медленно даже при высоких температурах. Такая гигантская разница в скоростях фазовых превращений разного типа может иметь критериальное значение для идентификации характера фазового разделения.

Наклонные штриховые линии на рис. 3 свидетельствуют о том, что после понижения температуры системы до  $T<80^\circ$  ( $20^\circ$ ) мутность стала меньше, чем до входа в область аморфного разделения ( $c \rightarrow \infty$ ). Это объясняется тем, что при охлаждении до  $T<80^\circ$  произошло полное растворение аморфной фазы, а также и частичное растворение кристаллической фазы, которая продолжала плавиться в то время (в тех условиях, когда  $T>80^\circ$ ), когда происходило аморфное разделение.

Эти данные подтверждают принцип независимости фазовых разделений разного типа, выдвинутый Папковым [5].

Таким образом, вся совокупность представленных нами данных говорит о реальности термодинамического стимула существования в системе ПЭО — вода в диапазоне 0,02—0,06 вес. долей (по концентрации полимера) и 20—70° (по температуре) морфологической формы полимера, представленной частицами колloidной степени дисперсности кристаллического типа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Saeki S., Kuwahara N., Nakata N., 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. Кленин В. И., Колнибологчук Н. К., Солонина Н. А., Иванюта Ю. Ф., Панина Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 636.
4. Bailgey F. E., Kucera I. L., Imhof L. G. // J. Polymer Sci. 1958. V. 32. № 125. P. 517.
5. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. 272 с.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
4.V.1987

## FORMATION OF NEW PHASE PARTICLES IN DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYETHYLENE OXIDE

Klenin V. I., Kolnibolechuk N. K., Solonina N. A.

### Summary

The new morphological form of PEO formed from dilute aqueous solutions of the polymer as a result of their concentration has been observed. This form consists of fibillar particles of the colloidal degree of dispersion having properties of crystalline particles. Thus in the PEO – water system there exists the liquidus-2 curve in the  $0.02 < c < 0.06$  weight fractions and  $20 < T < 80^\circ$  ranges. The role of these particles can be essential in various regions of application of aqueous solutions of PEO and in methods of analysis sensitive to their presence.