

УДК 541.64:536.7:535.5

© 1991 г. Л. Г. Лебедева, О. В. Кленина, Н. Г. Хлебцов,
В. И. Кленин

**ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ
ПОЛИАКРИЛАМИД + ВОДА + МЕТАНОЛ
МЕТОДОМ СПЕКТРОТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ**

Изучено фазовое разделение в системе полиакриламид+вода+метанол при малых концентрациях полимера с целью определения условий спектротурбидиметрического титрования для получения кривой осаждения полимера. Определено уравнение растворимости, необходимое для обращения кривой осаждения в функцию ММР.

Интегральной характеристикой фазового разделения разбавленных полимерных растворов является кривая осаждения, т. е. зависимость степени фазового превращения полимера $X = \bar{M}_\gamma / c_0$ от температуры T или объемной доли осадителя γ (c_0 – исходная концентрация полимера в растворе, \bar{M}_γ – объемно-массовая концентрация осажденного полимера) [1]. Оптическое измерение кривой $X(\gamma)$ и ее последующее преобразование в функцию ММР полимера составляет существо метода спектротурбидиметрического титрования (СТТ) [2–4]. Оптимизация СТТ заключается в подборе условий титрования, обеспечивающих значение $X(\gamma_k) \approx 1$ в конце титрования ($\gamma = \gamma_k$), хорошую воспроизводимость и достаточное разрешение кривой осаждения $X(\gamma)$ по параметру γ , отсутствие концентрационных оптических эффектов и т. д. [3–5].

Уравнение растворимости $c_i(\gamma, M)$ [4, 6], получаемой для данной смеси растворитель+осадитель, является исходным для преобразования кривой $X(\gamma)$ в интегральную функцию ММР $w(M)$ [4, 7, 8].

Исследование фазового разделения в системе полиакриламид (ПАА) + +вода+органическая жидкость при малых концентрациях полимера ($c_0 = 10^{-2} - 10^{-4}$ г/дл) [9] обнаружило, во-первых, невоспроизводимость кривых $X(\gamma)$ в параллельных опытах и, во-вторых, $X(\gamma_k) < 1$. Такое поведение может объясняться проявлением метастабильного состояния, как показано в работе [10] на примере фазового разделения в системах ПАА+вода+ацетон (метанол). Таким образом, проблема оптимизации СТТ водных растворов ПАА имеет свои особенности и пока не решена (даже с учетом результатов работы [9]). Цель настоящей работы заключалась в исследовании процессов фазового разделения в системе ПАА+ +вода+органическая жидкость методом СТТ (подбор смеси растворитель+ +осадитель, исходной концентрации полимера в растворе c_0 , других условий титрования для получения полной кривой осаждения со значением $X(\gamma_k) \approx 1$), и определении уравнения растворимости для обращения кривых $X(\gamma)$ в функцию ММР полимера.

Объектами исследования служили: гомополимер ПАА-1 (ИВС АН СССР) и четыре фракции ПАА-2–ПАА-5, полученные фракционированием путем последовательного осаждения пропанолом-2 при 25° С гомополимера ПАА с $[\eta]_{H_2O}^{25^\circ} = 6,4$ дл/г из водно-солевого раствора ($c_{NaCl} = 0,5$ моль/л) ($c_0 = 0,8$ г/дл). Фракции очищали диализом. Об отсутствии ионогенных групп в полимере судили по независимости числа вязкости η_{ud}/c от pH. В таблице представлены значения $[\eta]_{H_2O}^{25^\circ}$ исследованных образцов и \bar{M}_n , рассчитанные по уравнению Куна – Марка для гомополимера ПАА из работы [11].

Характеристики образцов ПАА

Образец, №	$[\eta]_{H_2O}^{25^\circ}$, дл/г	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-5}$ [11]	$M_\eta \cdot 10^{-5}$ (СТТ)
1	0,44	0,9	1,2
2	0,62	1,3	1,4
3	1,00	2,5	3,3
4	2,00	6,2	6,1
5	5,20	19,0	11,9

Титрование растворов проводили в стандартных кюветах спектрофотометра «Спеккорд М-40» (ГДР) с толщиной слоя от 0,5 до 5 см. Спектры оптической плотности регистрировали в области 400–600 нм с помощью специально разработанной приставки для спектротурбидиметрических анализов [12], терmostабилизированной при 25°. Толщина кюветы уменьшали с повышением c_0 от 10^{-3} до 10^{-2} г/дл так, чтобы исключить проявление эффектов многократного рассеяния света (оптическая плотность на коротковолновом участке спектра не превышала ~1).

Осадитель добавляли полуавтоматическими пипетками, ими же перемешивали систему и через 5 мин регистрировали спектр оптической плотности.

Спектры обрабатывали на ЭВМ с помощью программы, адаптированной к задачам СТТ и позволяющей на каждом этапе титрования рассчитывать объемную долю осадителя γ , экспоненту длины волны n , мутность t , объемно-массовую концентрацию осажденного полимера \bar{M}_η и степени фазового превращения $X(\gamma)$.

Ранее было показано [10], что небольшие добавки NaCl снимают кинетические затруднения фазового разделения в системе ПАА+вода+ацетон (метанол), не влияя при этом на положение границы области фазового разделения. Поэтому в рабочих системах поддерживали постоянную концентрацию NaCl 0,005 моль/л.

В качестве осадителя испытывали спирты: метанол, этанол, пропанол-1. Результаты сравнительных экспериментов показали, что по критериям полноты осаждения, воспроизводимости кривых $X(\gamma)$ и ширины интервала осаждения γ оптимальным является метанол. Кроме того, близость показателей преломления воды (1,333) и метанола (1,329) исключает довольно трудоемкий учет изменения показателя преломления среды при изменении объемной доли осадителя и, следовательно, относительного показателя преломления t (как, например, в работе [9]).

Исходные растворы для титрования содержали 40 об.% метанола. Такое количество метанола еще не вызывало фазового разделения в системе, но позволяло избежать в начальный момент титрования тепловых эффектов взаимодействия вода+спирт, приводящих к перегреву раствора, а также значительно сокращало время эксперимента. Осадитель добавляли порциями (по 0,010–0,012 мл, что соответствовало изменению γ на ~0,005).

Выбранные условия титрования позволили для всех исследованных образцов получить хорошо воспроизводимые равновесные кривые осаждения с $X(\gamma_k) \leq 1$ (100%).

СТТ определение концентрации осажденного полимера основано на модельных представлениях о монодисперсной взвеси однородных сферических частиц с показателем преломления, равным показателю преломления полимера в конденсированном состоянии. Поэтому представляло интерес сопоставление данных СТТ не только с навеской полимера, как это обычно делается [2–5], но и с независимым определением концентрации полимера в обеих фазах.

В качестве примера приведем данные эксперимента, в котором $X(\gamma_k) = 85\%$. Если этот результат действительно соответствует концентрации полимера в дисперсной фазе, то оставшиеся 15% навески полимера должны находиться в растворе. Центрифугированием частицы были осаждены, а концентрация оставшегося полимера в растворе ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ г/дл) была определена с помощью очень чувствительного метода [13], основанного на реакции комплексообразования между ПАА и полиакриловой кислотой, позволяющего определять концентрацию ПАА ~50 мкг/дл с ошибкой до 5%. Таким способом была подтверждена корректность данных СТТ по значениям $X(\gamma_k)$ в конце титрования.

На рис. 1 представлены результаты титрования образца ПАА-4 при трех концентрациях раствора. Изменение размера частиц в процессе титрования приводит к уменьшению экспонента n с ростом γ (рис. 1, а) и заметному отличию кривых мутности $t(\gamma)$ (рис. 1, б) от кривых осаждения $X(\gamma)$ (рис. 1, в). Для других образцов результаты титрования аналогичны данным рис. 1.

Следует отметить, что как в нашей системе полимер+растворитель+осадитель (рис. 1, а), так и во многих других изученных ранее методом

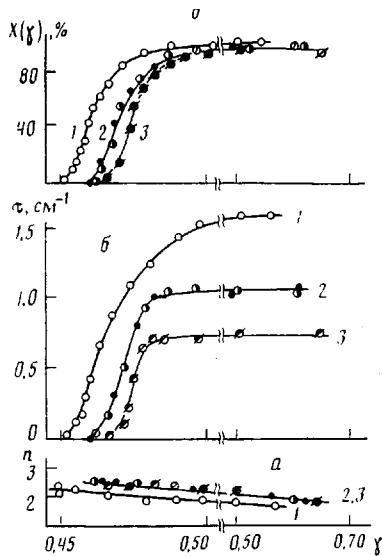


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость экспонента длины волны n (а), степени фазового превращения X (в) ПАА-4 от объемной доли метанола γ . 1 — $c_0=0,008$ г/дл, $l=3$ см; 2 — $c_0=0,005$ г/дл, $l=5$ см; 3 — $c_0=0,003$ г/дл, $l=5$ см. Разные точки на кривой 2 — результаты параллельных экспериментов

Рис. 2. Построение зависимости $\gamma=\gamma_c$ от $\lg c_l$ для образцов ПАА со значениями $M_\eta \cdot 10^{-5}=0,9$ (1); 1,3 (2); 2,5 (3); 6,2 (4) и 19,0 (5)

СТТ системах [2—5, 7, 9] возникшим в процессе титрования частицам дисперсной фазы на довольно продолжительном этапе титрования отвечает значение волнового экспонента $n \approx 2$. Такое постоянство $n \approx 2$ свидетельствует об универсальном характере формирования полимерных частиц в процессе добавления осадителя и может быть объяснено явлением критического замедления релаксационных процессов.

По гипотезе Онзагера [14] рассасывание спонтанных флюктуаций bc в критической области следует макроскопическим законам, в частности первому закону Фика

$$\mathbf{J}_D = -DV\delta c \quad (1)$$

Как известно, коэффициент диффузии — величина, зависящая от кинетических и термодинамических параметров системы

$$D = u_2 c \frac{\partial \mu_2}{\partial c}, \quad (2)$$

где u_2 — подвижность, μ_2 — химический потенциал второго компонента в расчете на молекулу, c — концентрация второго компонента.

В критической области производная $\partial \mu_2 / \partial c$ мала ($\partial \mu_2 / \partial c = 0$ на спинодали), поэтому согласно формулам (1) и (2) спонтанно возникшие флюктуации концентрации имеют большое время релаксации рассасывания, фактически представляя собой «квазичастицы».

По теориям среднего поля спектральная зависимость мутности в критической области $\tau \sim \lambda^{-2}$, т. е. $n \approx 2$ [15]. Таким образом, в начальный момент титрования скорость перемещения конфигуративной точки из критической области однофазного состояния под спинодаль, как правило, оказывается достаточно большой, а динамика критических флюктуаций концентраций с $n \approx 2$ настолько замедлена, что при пересечении спинодали «квазичастицы» переходят фактически в коллоидные частицы с тем же самым средним размером, отвечающим $n \approx 2$. В дальнейшем процессе титрования, как правило, происходит коагуляция частиц и n уменьшается.

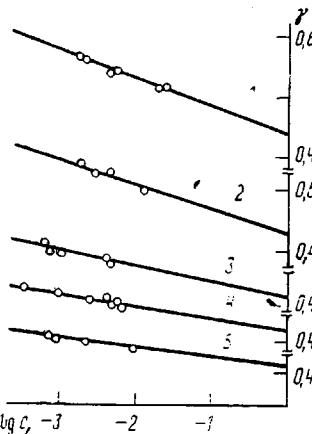


Рис. 2

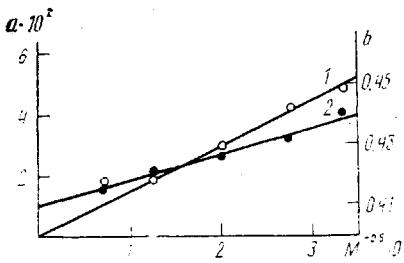


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициентов a (1) и b (2) уравнения растворимости ПАА в смеси вода+метанол от величины $M^{-0.5}$

Рис. 4. Интегральная кривая ММР ПАА-4

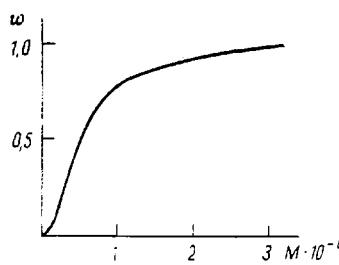


Рис. 4

Для осадительного титрования уравнение, связывающее растворимость c_i (т. е. концентрацию, соответствующую левой ветви бинодали) с ММ и параметром γ , может быть представлено в виде [16]

$$\gamma - \gamma_0 = -a \ln c_i + b \quad (3)$$

$$a = A/\bar{M}, \quad b = B/\bar{M} \quad (4)$$

Определение констант A , B , γ_0 проводится по результатам титрования растворов ряда концентраций фракций с различными ММ. В качестве γ в уравнении (3) использовали значение γ_{θ} , соответствующее осаждению половины исходной концентрации (с учетом разбавления) $c_i = c_0(1-\gamma)/2$. При таком выборе пар γ и c_i влияние полидисперсности калибровочной фракции будет минимально [4].

Построение зависимостей $\gamma - \ln c_i$ (рис. 2) позволяет определить константы a и b уравнения (3) и их зависимость от ММ (4) (рис. 3).

Для более надежного графического экстраполирования прямых рис. 2 желателен как можно больший концентрационный интервал растворов для титрования каждого образца. Однако увеличение c_0 выше 0,03–0,04 г/дл для высокомолекулярных образцов приводит в нашем случае к агрегации и коагуляции частиц дисперсной фазы, а уменьшение c_0 ниже 0,003–0,004 г/дл – к неполному осаждению низкомолекулярных образцов.

Построение рис. 3 позволяет определить константы $A=6,33$, $B=8,57$ и значение $\gamma_0=0,41$, определяющее состав θ -смеси вода+метанол. Значение θ -состава совпало со значением, полученным в работе [10] методом Элиаса [16] и в работе [17] по светорассеянию.

Преобразование кривых $X(\gamma)$ в интегральные кривые ММР $w(M)$ проводили по методу Рейнера [18], используя формулы и схему расчетов, представленные в работе [7]. Исходная кривая $X(\gamma)$ разбивалась на 10 частей $w_i = 1 - X_i$, а значение средней ММ соответствующей фракции определяли по уравнению [7] $c_i(\gamma_i, M_i) = X_i c_0(1 - \gamma_i)$, где для c_i справедливы формулы (3), (4) с полученными значениями констант A , B и γ_0 .

Для примера на рис. 4 приведена интегральная кривая ММР образца ПАА-4.

Значения \bar{M}_n исследованных фракций ПАА, полученные из данных СТТ, представлены в таблице. Параметр M_w/M_n имеет значения 1,4–1,6, что указывает на узость фракций, используемых для получения калибровочного уравнения растворимости ПАА в смеси вода+метанол.

Авторы выражают благодарность А. Г. Мельникову за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. // Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. 176 с.
- Кленин В. И., Угланова Г. Г. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2273.

3. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1919.
4. Щеголев С. Ю. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 265 с.
5. Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И., Подольский А. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2638.
6. Гизекус // Фракционирование полимеров/Под ред. Кантова М. М., 1971. С. 168.
7. Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1102.
8. Хлебцов Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1326.
9. Рамазанов К. Р., Кленин С. И., Кленин В. И., Новичкова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2052.
10. Кленина О. В., Лебедева Л. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 896.
11. Klein J., Conrad K.-D. // Makromolek. Chem. 1978. В. 179. № 6. С. 1635.
12. Хлебцов Н. Г., Мельников А. Г., Давыдова М. В., Шварцбурд Б. И. // Прикл. биохимия и микробиология. 1988. Т. 24. № 4. С. 581.
13. Хлебцов Н. Г., Фомина В. И., Кленина О. В., Шварцбурд Б. И. А. с. 1326957 СССР // Б. И. 1987. № 28. С. 8.
14. Onsager L. // Phys. Rev. 1931. V. 37. № 4. P. 405; V. 38. № 12. P. 2265.
15. Debye P. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 3. P. 680.
16. Elias H.-G. // Fractionation of Synthetic Polymers, Principles and Practices/Ed. Tung L. M. N. Y., 1977. P. 345.
17. Изюмников А. Л., Минеев Л. В., Масленников В. А., Сидорина Л. С., Самсонова О. С., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1030.
18. Rayner M. G. // Polymer. 1969. V. 10. № 10. P. 827.

Научно-исследовательский институт химии
при Саратовском государственном
университете

Поступила в редакцию
29.05.90

L. G. Lebedeva, O. V. Klenina, N. G. Khlebtsov, V. I. Klenin

**STUDY OF PHASE SEPARATION
IN THE POLYACRYLAMIDE — WATER — METHANOL SYSTEM
BY THE SPECTROTURBIDIMETRIC TITRATION METHOD**

S u m m a r y

The phase separation in the polyacrylamide — water — methanol system at low concentrations of a polymer has been studied to determine the conditions of the spectroturbidimetric titration for obtaining of the curve of polymer precipitation. The solubility equation was defined being necessary for the transformation of the precipitation curve into the MMD function.