

© 1991 г. В. И. Кленин, Н. К. Колниболотчук, Н. А. Солонина

## ВЛИЯНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Изучены свойства частиц, формирующихся при концентрировании разбавленных водных растворов ПЭО, в зависимости от времени, температуры и зародышей кристаллизации. Обнаруженное многообразие поведения частиц характерно для кристаллических структур.

Обнаружение новой морфологической формы кристаллитов в разбавленных водных растворах ПЭО [1, 2] заслуживает более подробного исследования. Цель данной работы — изучение процесса формирования частиц в водных растворах ПЭО при их концентрировании в условиях варьирования свойств ансамбля надмолекулярных частиц (НМЧ) в исходных растворах. Роль НМЧ в исходных растворах связана с тем, что они выступают в качестве центров кристаллизации при последующем формировании кристаллитов при концентрировании растворов.

Использовали два образца марки «Карболит» с  $[\eta]=4,8$  (ПЭО-1) и 8,3 дл/г (ПЭО-2), а также образец марки «Ferak» (ФРГ) с  $[\eta]=0,30$  дл/г (ПЭО-3).

Концентрирование водных растворов ПЭО проводили тремя способами: в мешках из медицинского целлофана и в мешках для диализа фирмы «Serva» при 20°, в стеклянном стакане путем выпаривания растворителя при 50 и 60°, атмосферном давлении и с применением водопоглощающего гидрогеля марки «Sanwet».

В ходе выполнения эксперимента целлофановые пленки тщательно отмывали дистиллированной водой. Эффективность очистки контролировали по показателю преломления воды, в которой хранились пленки. Неизменность показателя преломления воды при хранении целлофана и значений мутности растворов ПЭО в течение 20 сут свидетельствовала об отсутствии микроорганизмов в растворах ПЭО. Концентрирование водных растворов ПЭО-1 и ПЭО-2 от  $c=0,05$  до 0,4 г/дл в целлофановых мешках при 20° происходило в среднем за две недели.

Начальный уровень надмолекулярного порядка (НМП) варьировали центрифугированием (2200g,  $\omega=5500$  об/мин), фильтрацией раствора через стеклянный фильтр Шотта № 2.

Опыты по концентрированию гидрогелем проводили следующим способом: в водный раствор ПЭО засыпали сухой гидрогель с потенциальной степенью набухания 1000 и через 30 мин набухший гель отделяли от раствора через несколько слоев марли. Затем измеряли параметры НМП и определяли концентрацию полученного раствора. Время проведения одного опыта (30 мин) было выбрано в соответствии с временем достижения максимального набухания геля. К примеру, при добавлении навески геля с массой 0,7 г объем водного раствора ПЭО уменьшался от 1 до 0,34 л.

Центрифугированные растворы ПЭО были прозрачными (на фотоэлектроколориметре ФЭК  $\tau \approx 0$ ), поэтому для характеристики состояния раствора использовали нефелометр марки НФМ, на котором измеряли интенсивность рассеянного света под углом 45°. Отношение Рэля  $R_{45^\circ}$  для молекулярно-дисперсного состояния раствора ПЭО рассчитывали по формуле классического светорассеяния

$$R_{\theta} = \bar{M}_w K c (1 + \cos^2 \theta),$$

где  $\bar{M}_w$  — средневесовая ММ полимера,  $K$  — оптическая константа,  $\theta$  —

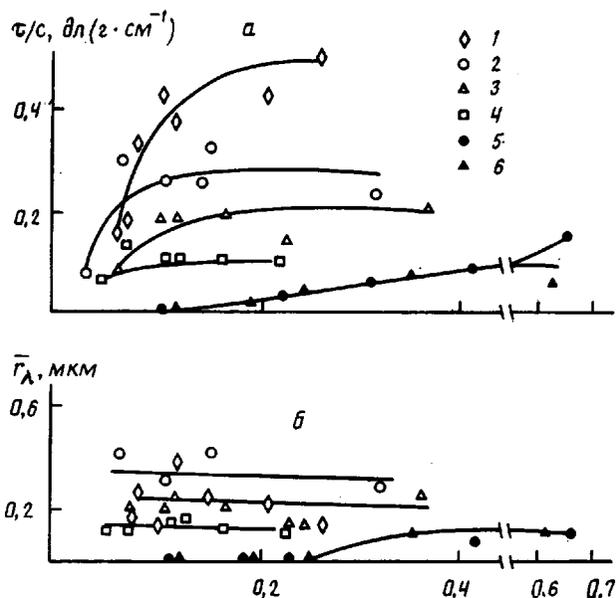


Рис. 1. Формирование частиц новой фазы при концентрировании водных растворов ПЭО-1 при 20–23°: 1–4 – параллельные опыты с исходными растворами; 5, 6 – параллельные опыты с центрифугированными растворами.  $\tau/c$  – приведенная мутность системы при длине волны 546 нм;  $\bar{r}_\lambda$  – средний размер частиц

угол рассеяния [3]. Для ПЭО-1 получили  $R_{450} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Измерения  $R_{450}$  отцентрифугированных растворов с  $c = 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  дали значение  $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Соответствие по порядку величины  $R_{450}$ , измеренного и рассчитанного, говорит об отсутствии в центрифугированных растворах существенной фракции НМЧ.

В дальнейшем отцентрифугированные растворы ПЭО будем называть растворами без зародышей кристаллизации.

Концентрирование растворов ПЭО-1 и ПЭО-2 в целлофановых мешках, приготовленных при 20° и содержащих начальный уровень НМП, приводит к формированию частиц, фиксируемых по росту приведенной мутности  $\tau/c$  (рис. 1, кривые 1–4). При увеличении концентрации раствора ПЭО-1  $> 0,1 \text{ г/дл}$  приведенная мутность перестает зависеть от концентрации. Средний размер сформированных частиц, определенный по спектру мутности [4], находится в диапазоне  $\bar{r}_\lambda = 0,1–0,4 \text{ мкм}$ , а их доля от навески полимера составляет 0,2–0,3%. При концентрировании водных растворов ПЭО, содержащих зародыши кристаллитов, наблюдается разброс значений в параллельных опытах (рис. 1, кривые 1–4).

Формирование частиц без зародышей кристаллизации (рис. 1, кривые 5, 6) происходит менее интенсивно и с меньшим разбросом параметров НМЧ в параллельных опытах.

При хранении водных растворов ПЭО-2 ( $c = 0,05 \text{ г/дл}$ , температура растворения 20 и 90°) в течение трех месяцев начальный уровень НМП полностью исчезает ( $\tau = 0$ ), и формирование частиц при концентрировании происходит, как в растворах с удаленными центрами кристаллизации.

Влияние продолжительности концентрирования на уровень формирующегося НМП можно проследить в опытах с водопоглощающим гелем. Из литературы известно применение набухающих гелей для концентрирования разбавленных растворов полимеров [5]. Применение гидрогеля для концентрирования водных растворов ПЭО позволило провести эту операцию в 160 раз быстрее по сравнению с концентрированием в цел-

Рис. 2. Формирование частиц новой фазы при концентрировании водных растворов ПЭО-2 гидрогелем при 20–23°: 1 и 2 – параллельные опыты

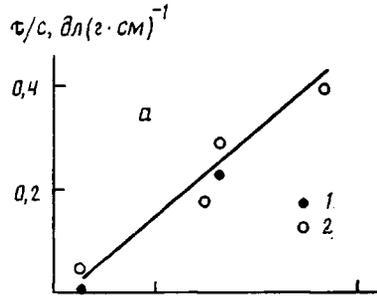


Рис. 3. Влияние времени хранения на параметры частиц, сформированных при концентрировании водных растворов ПЭО-1 (2) и ПЭО-2 (1, 3) гидрогелем (1), в целлофановом мешке при 20° (2) и в стакане при 50° (3). Концентрация 0,15 (1); 0,37 (2) и 0,07 г/дл (3)

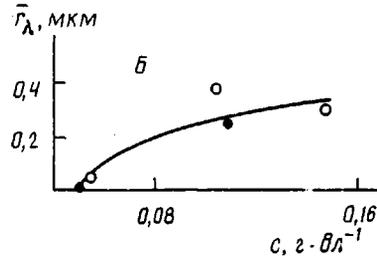


Рис. 2

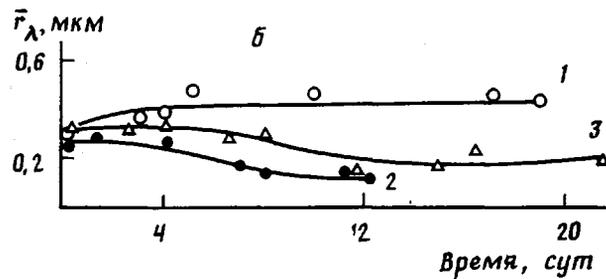
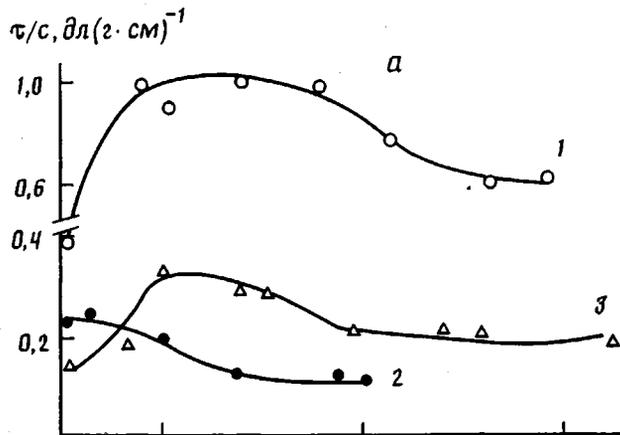


Рис. 3

лофановых мешках. Концентрирование водного раствора ПЭО  $c=0,05$  г/дл и объемом 1 л до  $c=0,15$  г/дл с помощью гидрогеля происходило за 1,5 ч. Результаты двух параллельных опытов по концентрированию водных растворов ПЭО-2 гидрогелем представлены на рис. 2.

Такой способ концентрирования разбавленных растворов отличается

от концентрирования в целлофановых мешках не только скоростью, но и меньшим воздействием температурных колебаний окружающей среды.

Значение  $[\eta]$  ПЭО-2 после концентрирования гидрогелем не изменилось.

При концентрировании водных растворов ПЭО-1 при 50 и 60° и ПЭО-2 при 50° каких-либо ярких эффектов не обнаружили. В опытах по концентрированию растворов ПЭО-2 при 60° наблюдали небольшое увеличение  $\tau/c$  в интервале концентраций  $c=0,1-0,3$  г/дл. При  $c>0,3$  г/дл значения  $\tau/c$  не зависят от концентрации. По-видимому, концентрирование растворов ПЭО при 50 и 60° проходило в условиях недостаточной степени переохлаждения, что и объясняет отсутствие или малую интенсивность формирования частиц.

В процессе концентрирования растворов ПЭО их ММ контролировали по значению  $[\eta]$ . При концентрировании растворов ПЭО-2 в целлофановых мешках при 20° значения  $[\eta]$  уменьшились на 4–7%. Аналогичное уменьшение  $[\eta]$  наблюдали при хранении растворов ПЭО-2. При концентрировании растворов низкомолекулярного ПЭО-3 формирование частиц новой фазы начиналось с концентрации 47%, т. е. фазовое разделение в растворах ПЭО-3 при концентрировании происходило в соответствии с кривой ликвидуса-1, построенной методом ДТА [1].

В некоторых случаях после концентрирования систему ПЭО + вода оставляли для равновесного формирования частиц в условиях неподвижной конфигуративной точки и наблюдали довольно сложное изменение параметров частиц (рис. 3).

Многообразие поведения НМЧ в системе ПЭО + вода подчеркивает их кристаллическое происхождение. В особенности характерна зависимость свойств формируемых частиц от присутствия в системе зародышей кристаллизации. Кроме того, в системе обнаруживаются сложные изменения параметров частиц во времени, что говорит о зависимости формирования частиц от предыстории обработки системы.

Заслуживает внимания зависимость параметров формирующихся частиц от скорости проникновения конфигуративной точки в область фазового разделения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А., Иванюта Ю. Ф., Панина Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 636.
2. Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2076.
3. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. 350 с.
4. Кленин В. И., Щёголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. 177 с.
5. Детерман Г. Гель-хроматография. М., 1970. 95 с.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
21.09.90