

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1994, том 36, № 12, с. 2063 - 2067

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИН ГИДРОХЛОРИД-ВОДА-СУЛЬФАТ НАТРИЯ

© 1994 г. Н. К. Колниболотчук, В. И. Кленин, Н. А. Солонина,
С. А. Бутова, Н. А. Колпакова

Научно-исследовательский институт химии Саратовского государственного университета
410026 Саратов, ул. Астраханская, 83

Поступила в редакцию 07.12.93 г.

Определена область фазового разделения в системе поли-2-метил-5-винилпиридиний гидрохлорид-вода-сульфат натрия. Измерения выполняли по скорости фазового превращения, определяемого методом спектра мутности. Интервал концентраций полимера 0.005 - 0.5 г/дл, температур $20 < T < 170^{\circ}\text{C}$ при концентрации Na_2SO_4 1 г-экв/л. Получен фрагмент диаграммы состояния с замкнутой областью аморфного разделения фаз.

Фазовое разделение в системах полимер-вода экспериментально и теоретически изучено в меньшей степени по сравнению с неводными системами. Это связано со сложностью и многообразием взаимодействий в водных системах, при изучении которых необходимо учитывать особенности структуры воды, присутствие в макромолекулах полярных и гидрофобных групп. В еще большей степени осложняются процессы фазового разделения в водных системах полиэлектролитов, где особая роль, кроме других факторов, принадлежит ионной силе, pH, сильным взаимодействиям электростатической природы [1].

Фазовое разделение в системах, содержащих полиэлектролит, в основном наблюдали в присутствии солей. Наиболее изучены в этом отношении такие полимеры, как полиакриловая кислота и ее сополимеры с акриламидом [2 - 4].

Настоящая работа посвящена изучению фазового разделения в системе поли-2-метил-5-винилпиридиний гидрохлорид (ПМВП ГХ)-вода-сульфат натрия. Актуальность таких исследований обусловлена эффективным использованием катионных полимеров в качестве флокулянтов при очистке сточных вод. С учетом перспективности внедрения замкнутых систем водоснабжения, в

которых накапливаются различные вещества, в том числе соли из технологического процесса, представляется важным изучение влияния солей на свойства растворов катионных (ко)полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения характеристических кривых фазового разделения использовали подход, основанный на измерении скорости фазового превращения по методу спектра мутности [5]. Прием построения граничной кривой фазового разделения состоит в переводе конфигуративной точки в метастабильную область, где происходит фазовое разделение. В настоящей работе использовали вариант методики, при котором этот переход осуществляется путем изменения температуры при постоянной концентрации компонентов системы. Скорость фазового превращения определяли из кинетических зависимостей мутности τ и степени фазового превращения \tilde{M}/c (\tilde{M} - объемно-массовая концентрация частиц) при фиксированной температуре и концентрации компонентов. Измерения мутности системы проводили на фотометре специальной конструкции с титановой кюветой ($l = 3$ см) и кварцевыми стеклами в интерва-

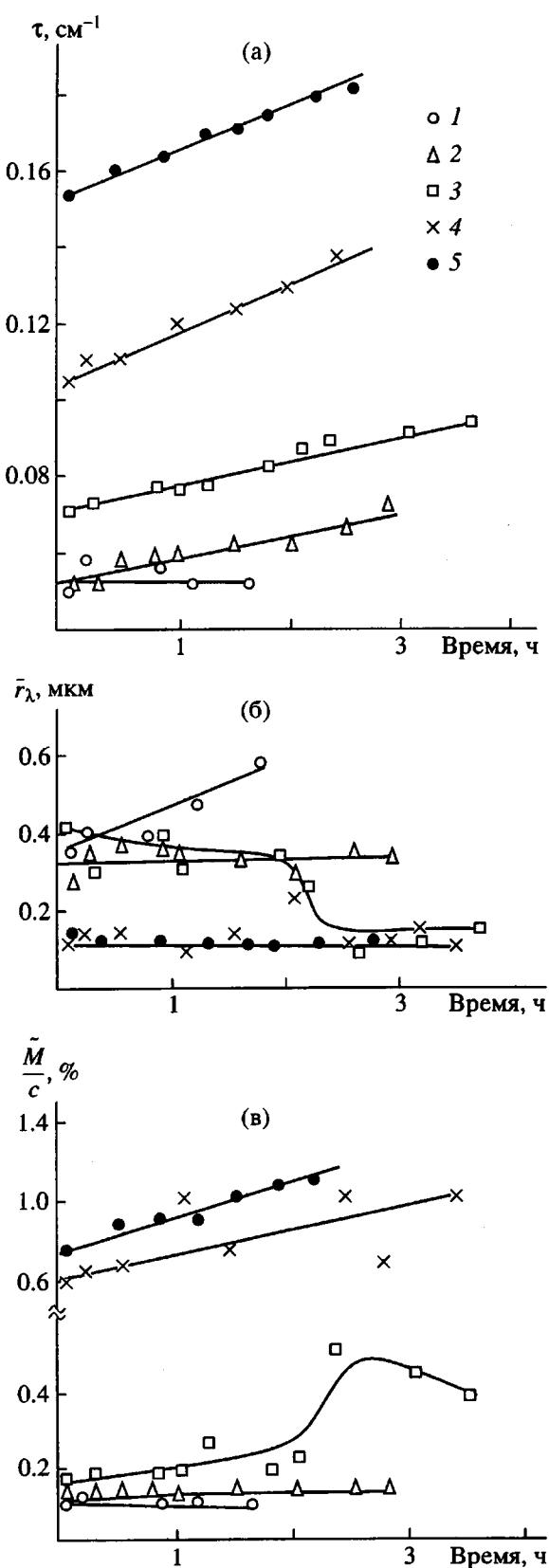


Рис. 1. Кинетика формирования частиц в системе ПМВП ГХ–вода– Na_2SO_4 . Концентрация полимера 0.1 г/дл, температура 85 (1), 87 (2), 88 (3), 89 (4) и 92°C (5). $c_c = 1$ г-экв/л. Пояснения в тексте.

ле длин волн 400 - 590 нм и температур 20 - 170°C. Размер и массовую концентрацию частиц рассчитывали по методу спектра мутности.

Объектом исследования был гомополимер ПМВП ГХ с $[\eta] = 1.8$ дл/г в 1.9 N NaCl, синтезированный в МНПО "Флокатон". Водно-солевые растворы готовили разбавлением (1 : 1) водных растворов $c = 1.0$ г/л водным раствором Na_2SO_4 $c_c = 2$ г-экв/л. Образцы ПМВП ГХ очищали экстракцией смесью изопропилового спирта и воды (7%).

Для расчета параметров частиц по методу спектра мутности определяли инкремент показателя преломления водного раствора ПМВП ГХ на интерферометре ЛИР-2, $dn/dc = 0.24$ г/см³. Показатель преломления полимера рассчитывали по формуле Гладстона–Дейла: $\mu_n = \mu_0 + dn/dc \cdot d$, где μ_0 – показатель преломления воды, d – плотность полимера. Относительный показатель преломления водно-солевого раствора получали из отношения $m = \frac{\mu_n}{\mu'_0}$, где μ'_0 – показатель преломления растворителя (1 N Na_2SO_4). Таким образом, относительный показатель преломления частиц $m = 1.19$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При концентрации соли Na_2SO_4 $c_c = 1$ г-экв/л в водных растворах ПМВП ГХ визуально фиксируется помутнение системы в температурном интервале 40 - 120°C. Для более корректного определения области фазового разделения определяли мутность системы и степень фазового превращения при нагревании со скоростью 10 град/ч в интервале концентраций полимера $c = 0.005 - 0.5$ г/дл и температур $20 < T < 170$ °C.

Двухкомпонентные системы ПМВП ГХ–вода и Na_2SO_4 –вода в этом же интервале температур оставались прозрачными.

Во всех опытах развитие процесса фазового разделения в системе ПМВП ГХ–вода– Na_2SO_4 происходило в узком температурном интервале, в котором можно было количественно охарактеризовать параметры частиц. Фазовое разделение существенно замедлялось на коллоидном уровне частиц новой фазы, не достигая в реальные промежутки времени равновесного состояния с четкой границей раздела фаз. Охлаждение гетерогенных систем приводило к растворению частиц с малым временем релаксации ($t \sim 5$ мин), указывая на обратимость фазового разделения с температурой.

На рис. 1 приведены кинетические зависимости параметров частиц новой фазы в интервале 85 - 92°C в системе ПМВП ГХ–вода– Na_2SO_4 при концентрации полимера $c = 0.1$ г/дл. Зависимости $\tau = \tau(t)$ в начальном этапе разделения прямолинейны и имеют положительный наклон, увеличи-

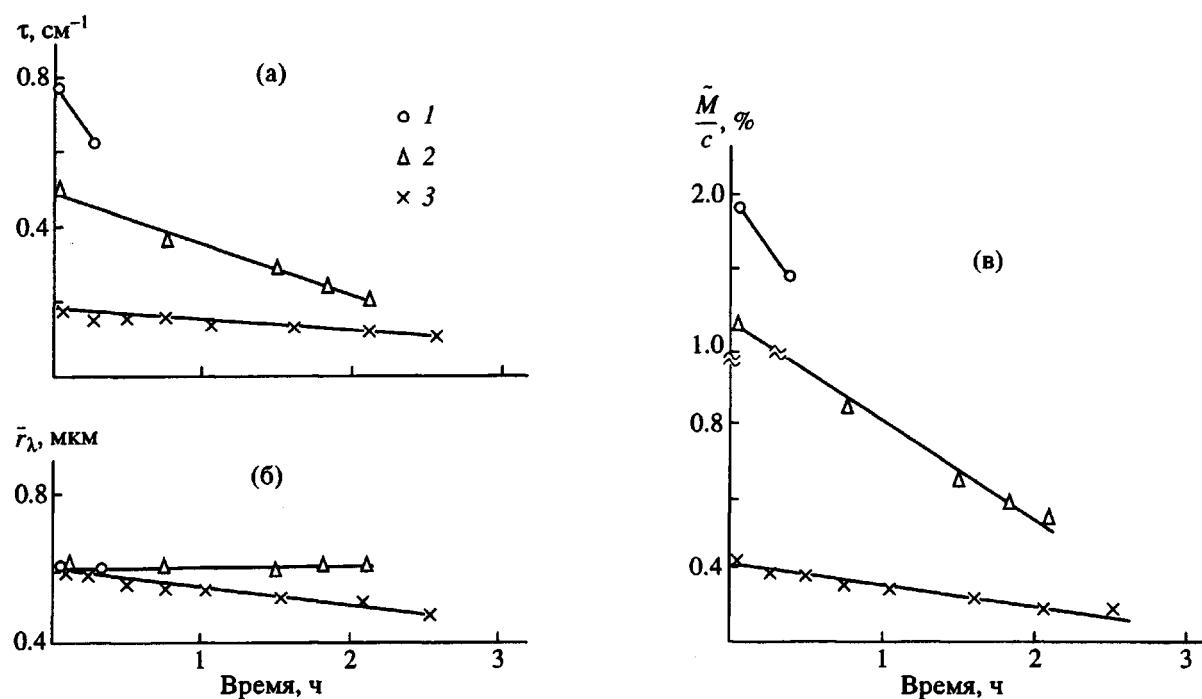


Рис. 2. Кинетика растворения частиц в системе ПМВП ГХ–вода– Na_2SO_4 . Концентрация полимера 0.1 г/дл, температура 127 (1), 133 (2), 140°C (3), $c_c = 1$ г-экв/л.

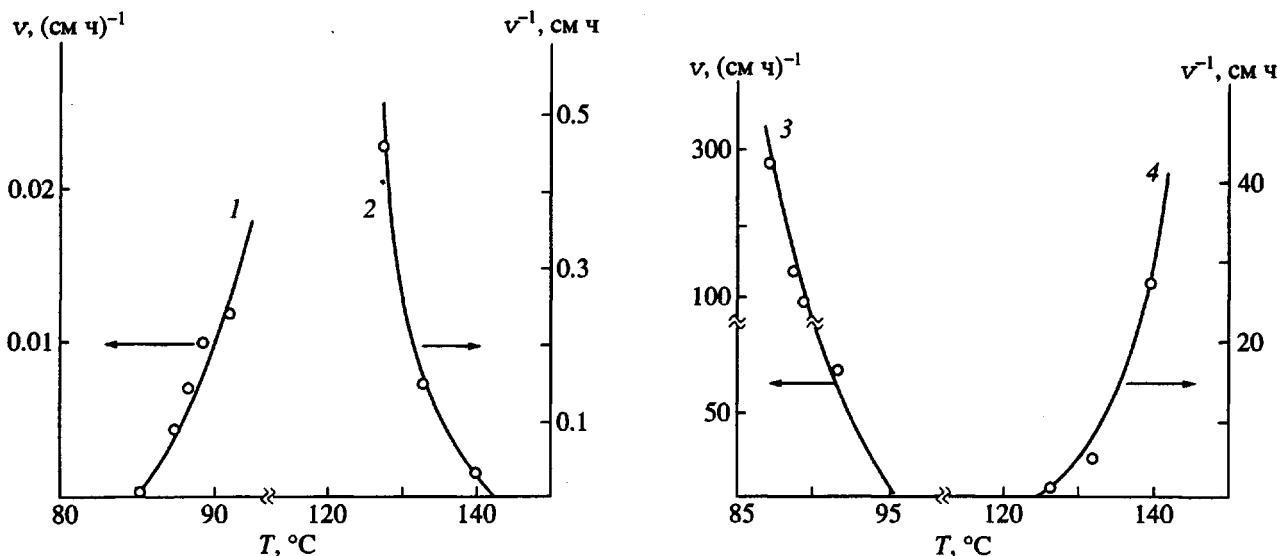


Рис. 3. Определение границы области фазового разделения (1, 2) и спинодали (3, 4) в системе ПМВП ГХ–вода– Na_2SO_4 . Кривые 1, 3 относятся к нижней ветви диаграммы состояния; 2, 4 – к верхней. Концентрация полимера 0.1 г/дл, $c_c = 1$ г-экв/л.

вающийся с ростом температуры. Средний размер частиц при 85 и 87°C остается постоянным во времени и составляет 0.3 - 0.5 мкм. При повышении температуры до 89 и 92°C размер частиц уменьшается до $\bar{r}_\lambda = 0.1$ мкм (рис. 1б). Степень фазового превращения, представленная на рис. 1в, наглядно демонстрирует развитие про-

цесса фазового разделения системы во времени с повышением температуры.

В интервале 127 - 140°C картина существенно меняется: кинетические кривые мутности и степени фазового превращения приобретают отрицательный наклон. Это свидетельствует о начинаяющемся процессе растворения частиц (рис. 2). Однако достичь однофазного состояния системы

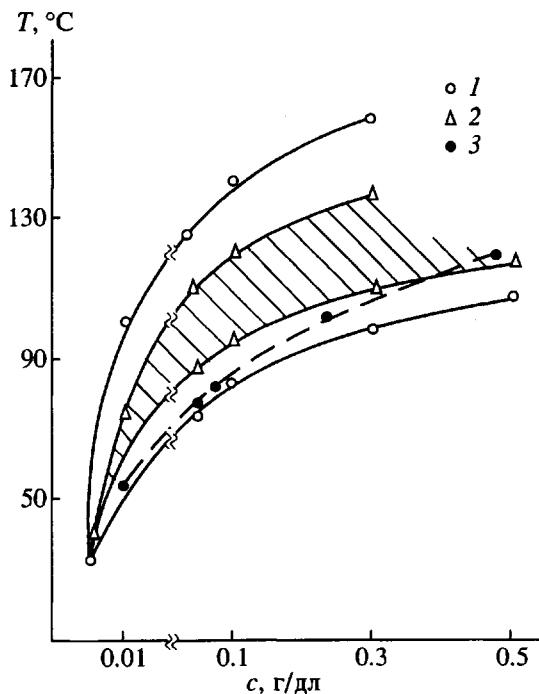


Рис. 4. Фрагмент диаграммы состояния системы ПМВП ГХ–вода– Na_2SO_4 : 1 – граница области фазового разделения, определенная по методу спектра мутности; 2 – граница спинодального разделения; 3 – граница области фазового разделения, определенная визуально. $c_c = 1 \text{ г-экв/л}$.

при дальнейшем повышении температуры не удалось из-за химического превращения полимера, проявляющегося в пожелтении и нарушении обратимости фазового разделения с температурой.

Существование двух противоположных процессов (формирование частиц, а затем их растворение) в условиях нагревания свидетельствует о замкнутом характере диаграммы состояния.

Для определения граничных температур фазового разделения из кинетических зависимостей мутности (рис. 1а и 2а) определяли скорость формирования частиц v_t по среднему увеличению мутности за определенный промежуток времени. Для данной концентрации зависимость $v_t = f(T)$ (рис. 3) экстраполировали $v_t \rightarrow 0$ и получали температуру нижней границы области фазового разделения. Такие же экстраполяционные значения температур определяются из кинетических кривых \tilde{M}/c .

Аналогичный подход применяли для определения температуры верхней границы области фазового разделения из зависимости $v_p = f(T)$ (рис. 3, кривые 3, 4). Экстраполяцией $v_t^{-1} \rightarrow 0$ и $v_p^{-1} \rightarrow 0$ получали температуры нижней и верхней границы области спинодального разделения. Из совокупности конфигуративных точек, отве-

чающих условию $v_t \rightarrow 0$ и $v_p \rightarrow 0$, получен фрагмент диаграммы состояния замкнутого типа (рис. 4).

Состояние системы, описываемое конфигуративной точкой на диаграмме состояния при $c = 0.005 \text{ г/дл}$, имеет существенные особенности. При этой концентрации в интервале $40 < T < 100^\circ\text{C}$ наблюдали явление опалесценции и скорость растворения частиц была равна нулю ($v_p = 0$). При охлаждении до 20°C опалесценция исчезала.

При перемещении конфигуративной точки влево от этой концентрации ($c = 0.003 - 0.004 \text{ г/дл}$) состояние системы в интервале $20 < T < 160^\circ\text{C}$ сохранялось однофазным.

На диаграмме состояния (рис. 4, кривая 3) приведены данные по определению границы области фазового разделения, полученные визуально. Ошибка определения T_t возрастала с увеличением концентрации полимера в системе $c > 0.1 \text{ г/дл}$ по сравнению с данными, полученными методом спектра мутности.

Температура фазового разделения в системе ПМВП ГХ–вода– Na_2SO_4 повышается с уменьшением концентрации соли. Так, для $c = 0.48 \text{ г/дл}$ температура фазового разделения увеличивается с 122 до 143°C при уменьшении концентрации соли с $c_c = 1$ до 0.25 г-экв/л .

Изменение структуры системы вблизи границы фазового разделения можно проследить и по изменению вязкости. Число вязкости водно-солевых растворов с $c = 0.06 - 0.08 \text{ г/дл}$ уменьшается при повышении температуры, начиная с $70 - 75^\circ\text{C}$. Прогревание водно-солевого раствора $c = 0.48 \text{ г/дл}$ до 80°C практически не влияет на число вязкости. Специальные опыты по измерению вязкости прогретых растворов при 30°C показали, что водно-солевые растворы ПМВП ГХ термостабильны: уменьшение числа вязкости после их термообработки составляло $0 - 5\%$. Уменьшение числа вязкости водно-солевых растворов с $c = 0.06 - 0.08 \text{ г/дл}$ с повышением температуры связано с ухудшением качества растворителя вблизи границы области фазового разделения в соответствии с приведенной фазовой диаграммой.

Таким образом, система ПМВП ГХ–вода– Na_2SO_4 относится к варианту систем с замкнутой областью аморфного разделения фаз. Особенность полученного фрагмента диаграммы заключается в “серповидной” форме с резким изломом в левой части ($c = 0.005 \text{ г/дл}$). По-видимому, такой вид области фазового разделения обусловлен проявлением сильных взаимодействий в системе. В остальном же фазовому разделению в этой системе присущи свойства, характерные для фазового разделения типа жидкость–жидкость, которые были выявлены на ряде других систем [6 - 8]: возрастающий и убывающий характер температурных зависимостей скоростей v_t и v_p , малые

времена релаксации фазового перехода в цикле нагревание–охлаждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
2. Buscall R., Corner T. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 11. P. 967.
3. Кабо В.Я., Ицкович Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2131.
4. Кабо В.Я. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 1984. 19 с.
5. Кленин В.И. Дис. в форме науч. доклада ... д-ра физ.-мат. наук. Л., 1991. 47 с.
6. Кленин В.И., Прозоров Л.В., Жиздюк В.И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1665.
7. Тимофеева Г.Н., Аверьянова В.М., Кленин В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 1. С. 7.
8. Птичкина Н.М., Кудашова Р.В., Монина Н.А., Чалых А.Е. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 4. С. 724.

Phase Analysis of Poly(2-methyl-5-vinylpyridinium hydrochloride)–Water–Sodium Sulfate System

N. K. Kolnibolotchuk, V. I. Klenin, N. A. Solonina, S. A. Butova, and N. A. Kolpakova

*Research Institute of the Institute of Chemistry, Saratov State University,
ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410026 Russia*

Abstract – The region of phase separation in poly(2-methyl-5-vinylpyridinium hydrochloride)–water–sodium sulfate system was identified. The study was conducted using the approach based on assessing the rate of phase transformation by measuring the turbidity spectrum. Concentration of the polymer was 0.005 - 0.05 g/dl, the temperature was varied in the range $20 < T < 170^{\circ}\text{C}$; concentration of Na_2SO_4 was 1 g-equiv/l. Fragment of the phase diagram with the closed amorphous phase separation region was obtained.