

УДК 541(49+64):536.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ТИПА ПОЛИМЕР-ЧАСТИЦЫ-РАСТВОРИТЕЛЬ: НЕСОВМЕСТИМОСТЬ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ¹

© 1997 г. А. А. Литманович, Ю. Е. Кузовлев, Е. В. Полякова

Московский государственный автомобильно-дорожный институт (технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 08.01.97 г.
Принята в печать 14.04.97 г.

Теоретически рассмотрены два механизма разделения систем типа полимер–малые частицы–растворитель на две макроскопические фазы: за счет несовместимости и за счет комплексообразования. Эти два режима характеризуются разным распределением компонентов между фазами, а переход от одного к другому происходит в узком интервале изменения внешних условий. Экспериментально исследованы составы фаз в системе поли-N-винилпирролидон–золь поликремниевой кислоты. Показано, что в кислых средах реализуется режим комплексообразования, а в нейтральных и щелочных – режим несовместимости, причем переход происходит в узком интервале изменения pH (от 6 до 7).

Продукты взаимодействия макромолекул и малых частиц могут представлять собой растворы, в том числе и коллоидные, расслаивающиеся системы или сплошные гели в зависимости от концентраций и молекулярных характеристик компонентов [1]; аналогичные результаты были получены также для взаимодействия между двумя типами макромолекул [2]. Расслаивание в таких системах может быть связано либо с несовместимостью компонентов, либо с образованием нерастворимого полимер–коллоидного комплекса.

Это означает, что фазовое разделение в рассматриваемых системах взаимодействующих макромолекул и частиц может сопровождаться выделением в осадок комплекса характеристического (в частности, эквимольного) состава, при котором в другой фазе будет только один (избыточный) компонент. С другой стороны, в случае взаимного отталкивания макромолекул и частиц можно ожидать расслоения раствора на две фазы, в каждой из которых будет присутствовать растворитель и практически только один из компонентов, как в случае несовместимых полимеров.

Очевидно, что по мере плавного изменения внешних условий (температуры, состава растворителя) может происходить переход от одного из указанных крайних режимов к другому. Закономерности указанных режимов и перехода составляют предмет настоящей работы.

РЕЖИМ НЕСОВМЕСТИМОСТИ

Первым (если не нулевым) приближением для свободной энергии смешения макромолекул и частиц в растворе является, очевидно, выражение типа Флори–Хаггинса

$$F/T = (\Phi_m/N) \ln \Phi_m + (6\Phi_p/\pi D^3) \ln \Phi_p + \\ + \Phi_s \ln \Phi_s + \chi_{ms} \Phi_m \Phi_s + (6\chi_{ps}/D) \Phi_p \Phi_s + \\ + (6\chi_{mp}/D) \Phi_m \Phi_p, \quad (1)$$

где Φ_m , Φ_p и Φ_s – объемные доли макромолекул, частиц (их плотность принята равной единице) и растворителя (сумма объемных долей равна единице), N – степень полимеризации макромолекул, D – диаметр частиц, величины χ_{ij} – соответствующие параметры парных взаимодействий. В уравнении (1) первые три члена описывают поступательную энтропию всех компонентов, остальные – энергии взаимодействия компонентов, причем учтено, что во взаимодействиях участвует только поверхность частиц.

Уже это простейшее приближение приводит к весьма интересной картине. В случае атермического по отношению к макромолекулам и частицам растворителя по мере роста параметра взаимодействия χ_{mp} один глобальный минимум свободной энергии смешения F/T в координатах Φ_m – Φ_p (определенный максимумом энтропии) сменяется двумя локальными. Последние разделены седловой точкой и соответствуют составам фаз, на которые разделяется система с начальными концентрациями компонентов, отвечающими седловой точке.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09214).

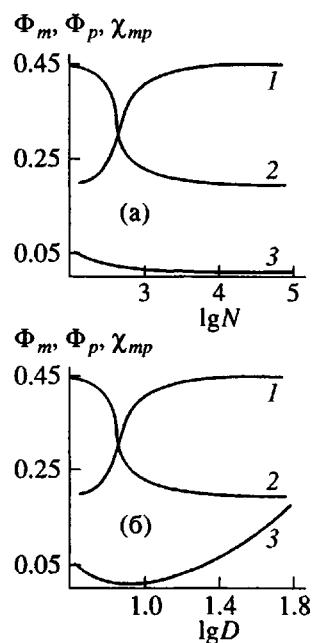


Рис. 1. Зависимости координат седловой точки Φ_m (1), Φ_p (2) и критического значения χ_{mp} (3) от N при $D = 10$ (а) и от D при $N = 500$ (б).

Критическое значение параметра χ_{mp} , при котором происходит переход от одного минимума к двум минимумам с седловой точкой, и координаты этой точки определяются системой уравнений

$$\frac{\partial(F/T)}{\partial\Phi_m} = \frac{\partial(F/T)}{\partial\Phi_p} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2(F/T)}{\partial\Phi_m^2} & \frac{\partial^2(F/T)}{\partial\Phi_m\partial\Phi_p} \\ \frac{\partial^2(F/T)}{\partial\Phi_p\partial\Phi_m} & \frac{\partial^2(F/T)}{\partial\Phi_p^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

На рис. 1 приведены критическое значение χ_{mp} и координаты седловой точки в зависимости от N при фиксированном D (а) и в зависимости от D при фиксированном N (б).

В обоих случаях седловая точка расположена симметрично ($\Phi_m = \Phi_p$), когда в ней сопоставимы число звеньев полимера и поверхность частиц, т.е. значение последнего члена в уравнении (1) максимальное.

Зависимость критического значения χ_{mp} от N – монотонно убывающая, что вполне естественно, так как чем длиннее макромолекула, тем хуже она совмещается с чем бы то ни было. В то же время зависимость критического значения χ_{mp} от D проходит через минимум. По-видимому, это связано с тем, что по мере роста D уменьшается как соответствующий энтропийный фактор, так и энергетический – последние два члена в уравнении (1), поскольку уменьшается удельная поверхность частиц. Указанные члены по-разному зависят от D , что и обуславливает наличие экстремума.

РЕЖИМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Сильное комплексообразование при плохой растворимости комплекса

В этом случае сечение поверхности F/T плоскостью, соответствующей стехиометрии комплекса, описывается простым уравнением, которое аналогично уравнению, описывающему ограниченно растворимый полимер:

$$F/T = (\Phi_c/N) \ln \Phi_c + \Phi_s \ln \Phi_s + \chi_{cs} \Phi_c \Phi_s, \quad (3)$$

где Φ_c – объемная доля комплекса, которая в координатах Φ_m – Φ_p соответствует прямой

$$\Phi_p/\Phi_m = sD/6 \quad (4)$$

Здесь s – стехиометрия комплекса, причем считается, что частицы достаточно малы, и на макромолекулу приходится одна или несколько частиц. Иными словами, в системе появляется другой минимум F/T в области больших концентраций обоих компонентов, и картина фазового разделения принципиально меняется: в одной фазе – стехиометрический комплекс, в другой – избыточный компонент. Чтобы оценить, в каком интервале происходит переход от режима несовместимости к режиму комплексообразования, необходимо рассмотреть промежуточный случай обратимого комплексообразования.

Обратимое комплексообразование при плохой растворимости комплекса

Закономерности комплексообразования в системах типа полимер–полимер (олигомер) вполне адекватно описываются в предположении, что устойчивость образующегося комплекса является экспоненциальной функцией степени полимеризации более короткого компонента [3]. Если перенести это на системы типа полимер–малая частица, то вместо степени полимеризации надо использовать величину поверхности частицы (обе последние величины пропорциональны числу функциональных групп, способных к взаимодействию с длинными макромолекулами).

Рассмотрим равновесие

$$M + nP = C(MP_n), \quad (5)$$

где M – макромолекула, P – частица, $C(MP_n)$ – их стехиометрический комплекс. Если обозначить численные доли макромолекул, частиц и их комплекса через m , p и c соответственно, то для константы равновесия K можно записать

$$\frac{c}{m p^n} = K = K_1^{D^2} \quad (6)$$

На рис. 2 представлены зависимости выхода комплекса от D , N и K_1 , полученные решением

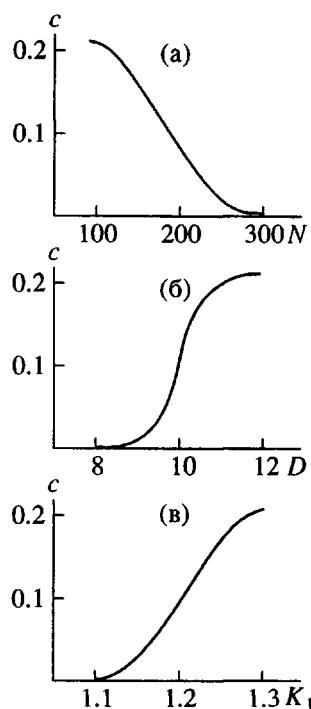


Рис. 2. Зависимости выхода с комплекса полимер-частица от N при $D = 10$, $K_1 = 1, 2$ (а), от D при $K_1 = 1, 2$, $N = 200$ (б) и от K_1 при $D = 10$, $N = 200$ (в). Исходные объемные доли $\Phi_m = 0.02$; $\Phi_p = 0.2$. Расчет по уравнению (6). Максимально возможное значение выхода $c = 0.22$.

уравнения (6) совместно с очевидными уравнениями материального баланса. Убывающая зависимость выхода от N обусловлена энтропийными причинами: собрать много малых частиц на длинной макромолекуле труднее, чем немного частиц на короткой цепи; возрастающая зависимость выхода от D обусловлена видом константы равновесия. Наиболее примечательна зависимость выхода от K_1 : переход от почти полного отсутствия связывания макромолекул и частиц к почти полному связыванию происходит в довольно узком интервале изменения K_1 , причем характерные значения величины $-\ln K_1$, по смыслу совпадающей с параметром взаимодействия χ_{mp} , составляют доли kT . Это означает, что переход от режима несовместимости к режиму комплексообразования должен происходить в узком интервале изменения внешних условий.

Мы полагаем, что таким же способом можно описать и системы типа полимер-полимер- растворитель с заменой во всех формулах поверхности частицы на степень полимеризации более короткоцепочного полимера.

Экспериментальная проверка проведена на примере взаимодействия поли-*N*-винилпирролидо-

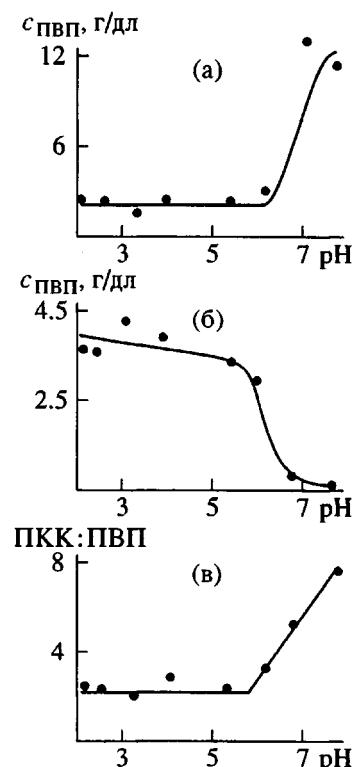


Рис. 3. Зависимости концентраций ПВП в растворе (а) и в осадке (б), массового соотношения ПКК : ПВП в осадке (в) от pH при фазовом разделении. Исходные концентрации ПВПД и ПКК равны 3 и 5 г/дл соответственно.

на (ПВП) и золя поликремниевой кислоты (ПКК) при разных pH. Для этой системы ожидалось, что в кислых средах будет образовываться стехиометрический комплекс, стабилизированный водородными связями между карбонилом ПВП и поверхностными силанольными группами частиц золя ПКК; по мере роста pH силанольные группы должны заряжаться, водородные связи разрушаться, как это происходит в интерполимерных комплексах слабых кислот с акцепторами водородной связи, в результате чего возможен переход к режиму несовместимости.

В работе использовали ПВП с $M = 3.6 \times 10^5$ ("Daishi", Япония) и образец золя ПКК² с размером частиц 4.5 нм.

Состав фаз определяли ИК-спектрофотометрически, используя спектрофотометр "Specord IR-75" и калибровочную зависимость отношения оптических плотностей при 1680 cm^{-1} (валентные колебания карбонила ПВП) и при 1090 cm^{-1} (валентные колебания связи Si-O).

pH растворов определяли с помощью потенциометра ЭВ-74 со стеклянным и хлор-серебряным

² Образец синтезирован по методике [4] в РХТУ им. Д.И. Менделеева и предоставлен Ю.Г. Фроловым.

электродами. На рис. 3 представлены pH-зависимости концентраций ПВП в верхней и нижней фазах, а также pH-зависимость соотношения ПКК : ПВП в нижней фазе. Видно, что при $\text{pH} < 6$ осадок (нижняя фаза) содержит комплекс состава ПКК : ПВП = 2.0–2.6, а раствор над осадком – избыточный ПВП, причем концентрации полимера в обеих фазах практически не меняются при изменении pH в указанном диапазоне. При $\text{pH} > 6$ концентрация ПВП в растворе резко возрастает, а в осадке – резко падает.

Таким образом, в системе ПВП–ПКК кислым средам соответствует режим комплексообразования, а нейтральным и щелочным – режим несовместности, причем переход от режима к режиму происходит в узком интервале pH (0.5–1.0 ед. pH) и сопровождается эффективным исключением полимера из фазы поликомплекса. Такая картина качественно полностью соответствует теоретической.

В то же время существуют системы, в которых закономерности изменения состава фаз при изменении состава растворителя не описываются по-

лученными в данной статье простыми соотношениями [5]. По-видимому, для их описания следует учесть возможность образования нестехиометрических комплексов типа полимер–частица, растворимость которых зависит от состава комплекса. Это составит предмет наших дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверочкина И.А., Паписов И.М., Матвиенко В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1986.
2. Higgs P.G., Ball R.C. // J. phys. France. 1989. V. 50. № 12. P. 3285.
3. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 140.
4. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 397, 559.
5. Полякова Е.В., Мокерова Н.П. // Тез. докл. I Междунар. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". Санкт-Петербург, 1996. Ч. II. С. 292.

Phase Equilibria in Polymer–Particles–Solvent Systems: Incompatibility and Complex Formation

A. A. Litmanovich, Yu. E. Kuzovlev, and E. V. Polyakova

*Moscow State Automobile and Road Institute (Technical University),
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia*

Two mechanisms of the separation of the polymer–small particles–solvent systems into two macroscopic phases are considered theoretically. One of these mechanisms is due to incompatibility and the other one is due to complexation. These two regimes are characterized by different component distributions between the phases; transition from one mechanism to the other occurs in a narrow range of external conditions. Phase compositions in the system of poly(N-vinylpyrrolidone) and sol of polysilicic acid were studied experimentally. It was shown that the regime of complexation is implemented in acidic media, whereas in neutral and alkaline media the regime of incompatibility is observed; moreover, this transition occurs in a narrow pH range (from pH 6 to 7).