

УДК 541(64 + 8) : 53

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. КЛЕНИН, С. Ю. ЩЕГОЛЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПРИ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 XII 1971)

В традиционном варианте метода турбидиметрического титрования ⁽¹⁾ для анализа растворимости используют кривую мутности системы $\tau = \tau(\gamma)$, где γ — объемная доля осадителя. Но мутность системы τ в ходе титрования определяется не только массой осажденного полимера в единице объема, но и структурой коллоидной системы осажденного полимера ^(2, 3). Если эта структура меняется в ходе титрования, то только по кривой мутности $\tau = \tau(\gamma)$ нельзя судить о растворимости полимера из-за неопределенности коллоидно-дисперсной части τ .

Ранее ^(2, 3) был предложен новый метод определения кривых растворимости, т. е. зависимости M_γ от γ (M_γ — масса осажденного полимера) по данным спектротурбидиметрического титрования растворов. В рамках этого метода становится возможным не только анализ молекулярновесовых распределений, но также изучение структуры дисперсной фазы осажденного полимера, ее формирования и изменения в процессе титрования. Таким образом, при помощи метода спектротурбидиметрического титрования ^(2, 3) осуществляется разделение термодинамической (оценка растворимости) и коллоидно-структурной задачи при турбидиметрическом титровании полимерных растворов. При турбидиметрическом титровании происходит образование частиц новой фазы при конденсации макромолекул из метастабильных растворов путем добавления осадителя. Конденсационный метод имеет широкое распространение как способ получения полимерных дисперсных структур и материалов, поэтому изучение механизма формирования дисперсной фазы представляет интерес для решения теоретических и прикладных задач физико-химической механики ⁽⁴⁾.

В данной работе мы изучали формирование дисперсной фазы при титровании полистирола (ПС) в системе бензол — метанол и поли- α -метилстирола (П- α -МС) в системе циклогексан — октанол. Титрование проводили на серийном фотоэлектротурбидиметре марки ФЭТ. Растворы П- α -МС титровали при скорости подачи осадителя $w = 0.41$ мл/мин и скорости перемешивания 64 об/мин. Титрование образца ПС проводили при различных $w = 0.09; 0.20; 0.41$ и 1.03 мл/мин и скорости перемешивания 64 об/мин. Теория метода и подробности эксперимента приведены в работе ⁽³⁾. На этапах титрования определяли M_γ , средний радиус частиц дисперсной фазы $\bar{r}_\lambda$ и число частиц в единице объема N (см⁻³) соответственно по формулам (10), (13) и (16) работы ⁽³⁾.

Рис. 1 показывает, что в ряде опытов наблюдается уменьшение размера частиц в начале титрования. Специальный анализ полидисперсности систем при помощи шаблонов нормализованного спектра мутности $\lambda\tau / (\lambda\tau)_R$ ⁽⁵⁾ (λ — длина волны света) показал, что уменьшение $\bar{r}_\lambda$ связано с разрушением частиц. Возможно, что на процесс формирования частиц новой фазы в начальных стадиях титрования оказывают влияние локальные неоднородности системы, т. е. области с повышенной концентрацией осадителя.

теля. В этих областях формируются крупные частицы, которые, по-видимому, представляют собой агломераты более мелких, связанных коагуляционными контактами ⁽⁴⁾. Известно ⁽⁶⁾, что наличие механического градиента (перемешивание) может стимулировать эффект пептизации, который, вероятно, и определяет зависимость $\bar{r}_\lambda$ от γ в этих опытах. Следует отметить, что картина формирования частиц полимерной коллоидной фазы в данном случае имеет общие черты с характером образования частиц в классических коллоидных системах ⁽⁷⁾.

Существенный вклад в характер зависимости параметров систем в ходе титрования вносит коагуляция частиц, которая начинается с некоторого γ (рис. 1б).

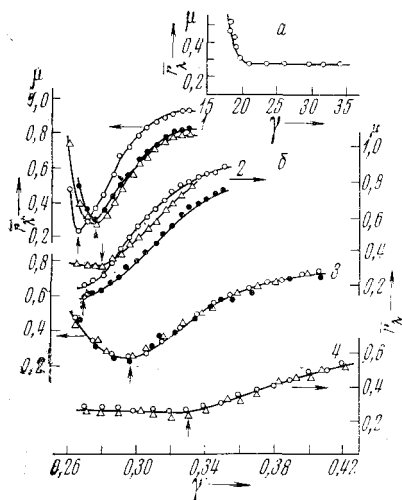


Рис. 1. Зависимость $\bar{r}_\lambda$ от γ П- α -МС — диниогексан — октанол (а) и ПС — бензол — метанол (б) при $w = 0,09$ (1); 0,20 (2); 0,41 (3); 1,03 (4) мл/мин в параллельных опытах

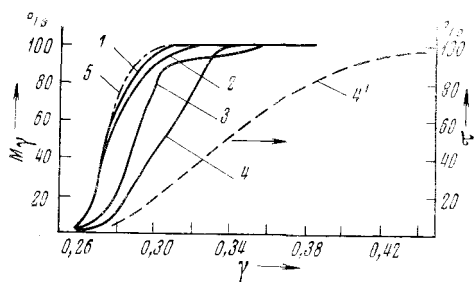


Рис. 2. Кривые растворимости (1—5) и титности (4') при $w = 0,9$ (1), 0,20 (2); 0,41 (3); 1,03 (4, 4') мл/мин, 5 — равновесная кривая растворимости ПС (при $w \rightarrow 0$)

О том, что увеличение $\bar{r}_\lambda$ обязано именно коагуляции, свидетельствует уменьшение N , а также анализ зависимости $\bar{r}_\lambda$ от w при $\gamma = \text{const}$. Для системы ПС эта зависимость выражается экспоненциальным законом

$$\bar{r}_\lambda = \bar{r}_\lambda^0 + \exp[-v(\gamma)w], \quad (1)$$

где $\bar{r}_\lambda^0 = (0,23 \pm 0,03)\mu$, а зависимость v от γ определена экспериментально в широком диапазоне γ . Отсюда следует, что для любого рабочего диапазона изменения γ может быть подобрана такая скорость подачи осадителя w , при которой второе слагаемое в уравнении (1)

$$\exp[-v(\gamma)w] \simeq 0 \quad (2)$$

и $\bar{r}_\lambda \simeq \bar{r}_\lambda^0$. Значит, при выполнении условия (2) размер частиц будет сохраняться постоянным в течение всего процесса осаждения полимера ($\bar{r}_\lambda \simeq \bar{r}_\lambda^0$, если эффект пептизации не проявляется или завершился, см. рис. 1а, б и рис. 2, кривые 4). Это говорит о том, что формирование дисперсной фазы при каждом γ происходит независимо от присутствия в системе ранее сформировавшихся частиц, которые, таким образом, не являясь ядрами конденсации частиц, формирующихся на последующих стадиях титрования, а увеличение $\bar{r}_\lambda$ в процессе титрования для изученных систем обусловлено только коагуляцией. Для системы ПС равенство нулю экспонента (2) и, следовательно, сохранение размера частиц при титровании обеспечивается при скоростях w , удовлетворяющих неравенству

$$vw \geq 4. \quad (2a)$$

Однако при этом выявляется следующая дилемма.

Условия титрования, при которых наблюдаются наименьшие изменения структуры дисперсной фазы в процессе титрования (в частности, выполняется требование классического варианта метода о неизменности размера частиц ⁽¹⁾), оказываются неподходящими с термодинамической точки зрения, тогда как при оптимальных, с точки зрения эффективного разделения полимера по молекулярным весам, условиях наблюдаются существенные изменения в структуре дисперсной полимерной фазы. Действительно, рис. 2 показывает, что характер кривых растворимости зависит от скорости подачи осадителя w . Наибольшее отличие между кривыми растворимости фиксируется при больших скоростях w (рис. 2, 3, 4). Очевидно, это связано с тем, что большие скорости подачи осадителя не соответствуют времени установления термодинамического равновесия раствор — осадок при каждом γ ⁽⁸⁾. В результате отвечающие данному γ фракции осаждаются неполностью, происходит наложение фракций и кривые растворимости смещаются в сторону больших значений γ . С другой стороны, большие w обеспечивают лучшую воспроизводимость структуры дисперсной фазы (рис. 1б, 3 и 4), что ведет, кстати, и к лучшей воспроизводимости кривых мутности $\tau = \tau(\gamma)$ (одно из важнейших условий традиционного варианта метода турбидиметрического титрования ⁽¹⁾). Следовательно, получение равновесных кривых растворимости следует ожидать при малых w ⁽⁸⁾ (рис. 2, 1, 2), хотя при этом и наблюдается наихудшая воспроизводимость параметров $\bar{r}_\lambda$, N , а также мутности систем τ в параллельных опытах и весьма существенное изменение самой структуры дисперсной фазы в процессе титрования (рис. 1б, серия кривых 1, 2). Таким образом, достижение критических условий для большего числа фракций полимера (медленное добавление осадителя) приводит к худшей воспроизводимости параметров дисперсной фазы, поскольку в критических условиях система чрезвычайно чувствительна к изменениям внешних условий (неконтролируемых в условиях эксперимента).

Оптимальное решение этой дилеммы дает метод спектротурбидиметрического титрования ^(2, 3), показывающий меньшую чувствительность к невоспроизводимым изменениям параметров дисперсной фазы, поскольку расчет M_γ ведется с учетом этих изменений. Более того, получение серии кривых $M_\gamma = M_\gamma(\gamma)$ при разных w с последующей графической экстраполяцией на условие $w \rightarrow 0$ мы предлагаем в качестве метода построения равновесных кривых растворимости $M_\gamma^0 = M_\gamma^0(\gamma)$ (см. рис. 2).

Для выяснения характера кинетики коагуляции частиц ПС определили зависимость объема частиц от времени t при разных w . За $t = 0$ принимали момент начала коагуляции по рис. 1 (отмечено вертикальными стрелками). Практически в течение всего времени коагуляции объем частиц растет пропорционально времени, а скорость коагуляции не зависит от w в широком диапазоне. Линейное возрастание объема частиц позволяет использовать уравнения теории Смолуховского ⁽⁹⁾ для оценки эффективности установления коагуляционных контактов между коллоидными частицами ПС. При этом обнаруживается большая скорость коагуляции (почти на порядок выше, чем по теории быстрой коагуляции ⁽⁹⁾), которую нельзя объяснить одним только эффектом перемешивания, как показали специально проведенные оценки. Это указывает на наличие значительных сил притяжения между коллоидными частицами, т. е. созданная в процессе эксперимента среда «нерастворителя» способствует и на коллоидном уровне проявлению значительных сил притяжения между полимерными частицами. Изменение размера частиц при коагуляции (рис. 1) может приводить к появлению максимума на кривой мутности $\tau = \tau(\gamma)$, который нередко встречается в практике турбидиметрического титрования ряда систем. Это следует из основного уравнения (10) работы ⁽³⁾

$$\tau = \frac{M\gamma}{s} v^{-1}, \quad (3)$$

поскольку множитель ν^{-1} как функция размера частиц проходит через максимум при $\frac{4\pi\bar{r}_h}{\lambda} (\mu - \mu_0) \simeq 3$ (μ и μ_0 — показатели преломления частиц и дисперсионной среды соответственно). Следствием коагуляции является так же и то, что между кривыми растворимости и мутности может не быть даже качественного согласия (ср. кривые 4 и 4' рис. 1 и рис. 2).

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
13 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. R. Morey, J. W. Tamblin, J. Appl. Phys., **16**, 419 (1945); J. Phys. Chem., **50**, 12 (1946); А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский и др., Определение молекулярных весов полимеров, М., 1964, гл. 5. ² В. И. Клепин, Г. Г. Углова, Высокомолек. соед., **A11**, № 10, 2273 (1969). ³ В. И. Клепин, С. Ю. Щеголев, Высокомолек. соед., **A13**, № 8, 1919 (1971). ⁴ П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец, Сборн. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967, стр. 5. ⁵ В. И. Клепин, О. В. Клепина, Н. К. Колпиболотчук, Сборн. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 32, 39, 45; V. J. Klenin, O. V. Klenina, J. Polymer. Sci., **C16**, 1011 (1967). ⁶ H. Sonntag, Technik, **22**, 362 (1967). ⁷ З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Усп. хим., **24**, 249 (1955). ⁸ Г. Пизекус, В кн. Фракционирование полимеров, М., гл. 7, 1971. ⁹ А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Сборн. Броуновское движение, М., 1936.