

УДК 678.01 : 53

О РАЗВЕТВЛЕННОМ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ СОПОЛИМЕРОВ

Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович

Эффективность различных способов фракционирования сополимеров можно оценивать на основании данных о неоднородности выделяемых фракций по молекулярному весу (молекулярная неоднородность) и по составу (композиционная неоднородность). Недавно был развит общий метод расчета функций молекулярного и композиционного распределения для образцов, выделяемых при фракционировании сополимеров [1, 2].

Распределение макромолекул со степенью полимеризации r и составом α (α — мольная доля звеньев А в сополимере АВ) между фазами в условиях фракционирования описывается уравнением

$$v'_{r,\alpha} / v_{r,\alpha} = \exp[r(\sigma + Ka)], \quad (1)$$

где $v'_{r,\alpha}$ и $v_{r,\alpha}$ — объемные доли таких макромолекул в концентрированной и разбавленной фазах соответственно, σ и K — параметры фракционирования. Влияние состава макромолекул на их распределение между фазами и, следовательно, по фракциям увеличивается с ростом абсолютной величины параметра K . Растворимость макромолекул одинаковой длины в данной среде с увеличением содержания в них звеньев А ухудшается при $K > 0$ и улучшается при $K < 0$. Если $K = 0$, разделение макромолекул управляет только их размерами независимо от состава, и фракционирование сополимеров в этом случае не отличается от фракционирования гомополимеров.

С помощью уравнения (1) можно найти функции распределения по r и α для выделяемой при фракционировании осаждением n -ой по счету фракции $w'^{(n)}_{r,\alpha}$ и для образца, остающегося после выделения в растворе $w'^{(n)}_{r,\alpha}$, а также функции молекулярного $w'^{(n)}_r$ и композиционного $w'^{(n)}_\alpha$ распределения для n -ой фракции:

$$w'^{(n)}_{r,\alpha} = w'^{(n-1)}_{r,\alpha} \frac{1}{1 + (1/R_n) \exp[-r(\sigma_n + K_n \alpha)]}, \quad (2)$$

$$w'^{(n)}_{r,\alpha} = w'^{(n-1)}_{r,\alpha} \frac{1}{1 + R_n \exp[r(\sigma_n + K_n \alpha)]}, \quad (3)$$

$$w'^{(n)}_r = \int_0^1 w'^{(n)}_{r,\alpha} da = \int_0^1 w'^{(n-1)}_{r,\alpha} \frac{da}{1 + (1/R_n) \exp[-r(\sigma_n + K_n \alpha)]}, \quad (4)$$

$$w'^{(n)}_\alpha = \int_0^\infty w'^{(n)}_{r,\alpha} dr = \int_0^\infty w'^{(n-1)}_{r,\alpha} \frac{dr}{1 + (1/R_n) \exp[-r(\sigma_n + K_n \alpha)]}, \quad (5)$$

где $w_{r,\alpha}^{(n-1)}$ — функция распределения по r и α для сополимера, оставшегося в растворе после выделения $(n-1)$ -ой фракции; σ_n , K_n и R_n — параметры, зависящие от условий образования n -ой фракции, причем $R_n = V'_n / V_n$ (V'_n и V_n — объемы фаз в равновесии).

Параметры σ_n , K_n и R_n можно найти, решив систему уравнений (6) — (8)

$$W'^{(n)} = \int_0^{\infty} w_r'^{(n)} dr = \int_0^{\infty} dr \int_0^1 w_{r,\alpha}^{(n-1)} \frac{da}{1 + (1/R_n) \exp[-r(\sigma_n + K_n a)]}, \quad (6)$$

$$\bar{r}_w'^{(n)} = (1/W'^{(n)}) \int_0^{\infty} r dr \int_0^1 w_{r,\alpha}^{(n-1)} \frac{da}{1 + (1/R_n) \exp[-r(\sigma_n + K_n a)]}, \quad (7)$$

$$\bar{\alpha}'^{(n)} = (1/W'^{(n)}) \int_0^1 da \int_0^{\infty} w_{r,\alpha}^{(n-1)} \frac{dr}{1 + (1/R_n) \exp[-r(\sigma_n + K_n a)]}, \quad (8)$$

где $W'^{(n)}$, $\bar{r}_w'^{(n)}$ и $\bar{\alpha}'^{(n)}$ — относительно легко определяемые экспериментально величины: вес, средневесовая степень полимеризации и средний состав n -ой фракции соответственно.

Таким образом, зная функцию распределения исходного образца и определив вес, средний состав и средневесовую степень полимеризации каждой фракции, можно рассчитать функции распределения для выделяемых при фракционировании образцов сополимеров.

С помощью этого метода были проанализированы некоторые закономерности фракционирования сополимеров способом последовательного осаждения [2]. Экспериментальные результаты, полученные при фракционировании сополимера стирола с метилметакрилатом в разных системах осадитель — растворитель, качественно подтвердили выводы теории [3—6]. Это дало основание использовать изложенный расчетный метод для решения ряда задач в области фракционирования сополимеров. Недавно был проанализирован способ перекрестного фракционирования сополимеров [7]. В настоящей работе рассматривается разветвленное фракционирование.

Этот способ состоит в том, что полимер разделяют последовательным осаждением на несколько фракций. Затем каждую такую промежуточную фракцию повторно разделяют осаждением в той же системе осадитель — растворитель. В случае гомополимеров такая операция позволяет получить правильное представление о молекулярновесовом распределении исходного образца и выделить относительно однородные по молекулярному весу фракции (см., например, [8]). Представлялось интересным оценить эффективность разветвленного фракционирования в применении к сополимерам. Для этого необходимо рассчитать функции $w_r'^{(n)}$ и $w_{\alpha}'^{(n)}$ для всех копечных фракций, «выделяемых» в процессе математического разветвленного фракционирования сополимера с заданной неоднородностью.

Пусть исходный сополимер имеет наиболее вероятное молекулярное распределение $w_r^{(0)}$. При среднечисленной степени полимеризации $\bar{r}_n = 1000$

$$w_r^{(0)} = 10^{-6} \cdot r \cdot 0,999^{r-1}. \quad (9)$$

Исходный сополимер получен исчерпывающей сополимеризацией смеси мономеров А и В состава А:В = 1:3, причем константы сополимеризации равны $r_A = 0,52$ и $r_B = 0,46$. Функцию композиционного распределения

ния исходного сополимера $w_{\alpha}^{(0)}$ можно рассчитать согласно Скейсту [9] (кривая 1, рис. 4), предполагая, что при глубокой конверсии для достаточно длинных цепей композиционная неоднородность определяется только изменением состава мономерной смеси в ходе реакции.

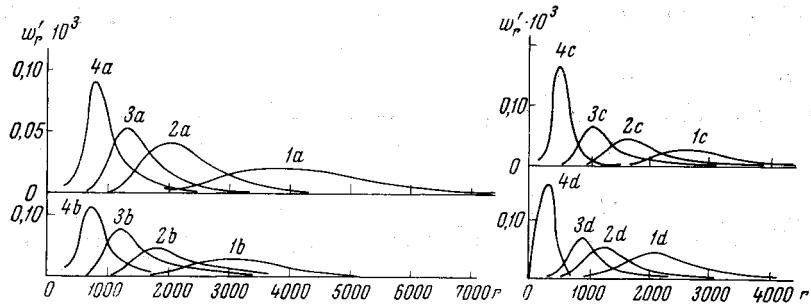


Рис. 1. Молекулярная неоднородность фракций

Если допустить, что в исходном образце композиционное распределение макромолекул не зависит от их размеров, то для функции распределения исходного сополимера по r и α , $w_{r,\alpha}^{(0)}$ получим

$$w_{r,\alpha}^{(0)} = w_r^{(0)} w_{\alpha}^{(0)}. \quad (10)$$

Проведем теперь математическое разветвленное фракционирование сополимера с неоднородностью, определяемой согласно уравнению (10). Сначала исходный образец разделяется на 4 одинаковые по весу промежу-

Таблица 1

Средневесовые степени полимеризации фракций $\bar{r}_w^{(n,m)} \cdot 10^{-3}$

m	n			
	1	2	3	4
a	4,77	2,53	1,37	1,02
b	3,40	2,25	2,28	0,83
c	2,41	2,21	1,61	0,58
d	2,76	1,53	0,93	0,29

Таблица 2

Средний состав фракций $\bar{\alpha}^{(n,m)}$

m	n			
	1	2	3	4
a	0,324	0,298	0,223	0,220
b	0,298	0,267	0,292	0,208
c	0,228	0,249	0,201	0,216
d	0,323	0,237	0,172	0,237

точные фракции, затем каждая промежуточная фракция в свою очередь разделяется на 4 одинаковые по весу конечные фракции. Каждая промежуточная и конечная фракция выделяется в условиях, когда $R_n = 10^{-3}$ и $K_n = 0,02$. Необходимые для расчета функции $w_{r,\alpha}^{(n)}$ и $w_{\alpha}^{(n)}$ для промежуточных фракций рассчитывали согласно уравнению (2) и (3) соответственно, причем значения σ_n находили с помощью уравнения (6), полагая $W'^{(n)} = 0,25$. Функции распределения для конечных фракций рассчитывали согласно уравнениям (2) — (5); значения σ_n находили с помощью уравнения (6), полагая $W'^{(n)} = 0,0625$. Все расчеты выполнены на электронно-вычислительной машине М-20.

На рис. 1 и 2 представлены функции $w_r'^{(n,m)}$ и $w_{\alpha}'^{(n,m)}$, а в табл. 1 и 2 — средневесовая степень полимеризации $\bar{r}_w^{(n,m)}$ и средний состав $\bar{\alpha}^{(n,m)}$ для всех 16 фракций ($n = 1, 2, 3, 4$ — индекс промежуточной фракции; $m = a, b, c, d$ — индекс конечной фракции).

Как видно из рис. 1, почти для всех средних и легких фракций кривые $w_r^{(n,m)}$ имеют асимметричную форму и вытянуты в сторону больших r . Такое молекулярное распределение характерно для средних и легких

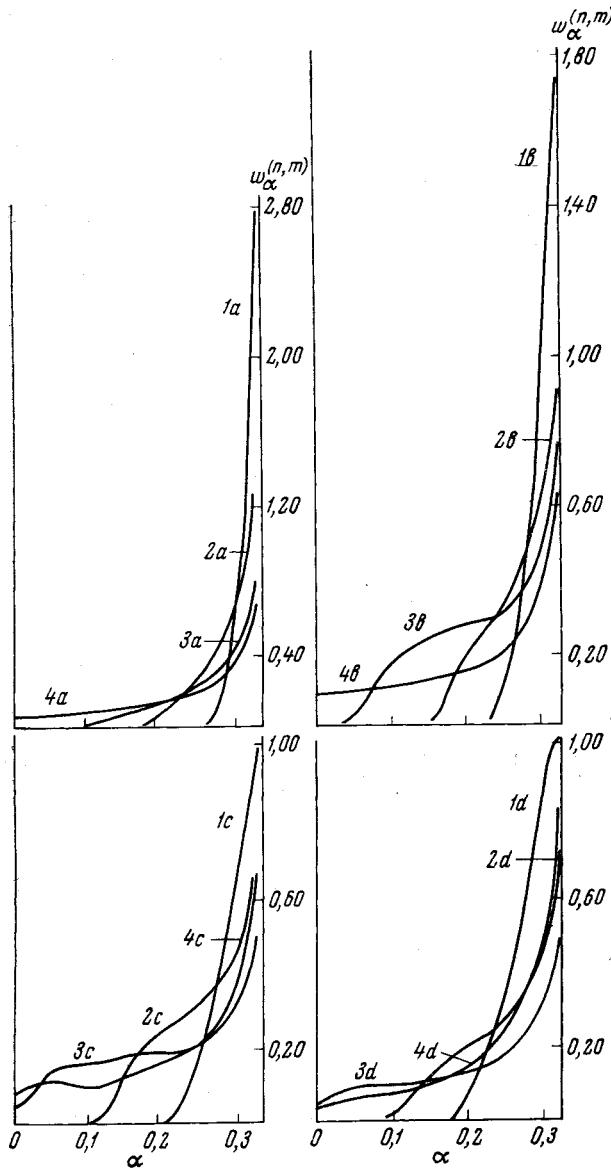


Рис. 2. Композиционная неоднородность фракций

фракций, выделяемых способом последовательного осаждения при $K > 0$ [2, 4]. Следует отметить также значительное перекрывание фракций.

Как видно из рис. 2, большинство фракций имеет весьма широкое композиционное распределение. Особенно велика композиционная неоднородность легких фракций ($n = 4$ и $n = 3$). Следует отметить, что такие фракции, как $4a$, $4b$, $4c$, $4d$, $3c$, $3d$ — значительно более неоднородны по составу, чем исходный сополимер (см. кривую 1 на рис. 4).

Рассмотрим теперь, насколько правильное представление о неоднородности исходного сополимера можно получить по результатам разветвлен-

ного фракционирования. При этом используем общепринятые способы построения функций распределения исходного образца по средним значениям степени полимеризации и состава фракций.

На рис. 3 представлены кривые интегрального $I_r^{(0)}$ и дифференциального $w_r^{(0)}$ молекулярного распределения исходного образца, построенные способом Тунга [10] по данным табл. 1. Там же приведены заданные и рассчитанные по данным перекрестного фракционирования [7] кривые

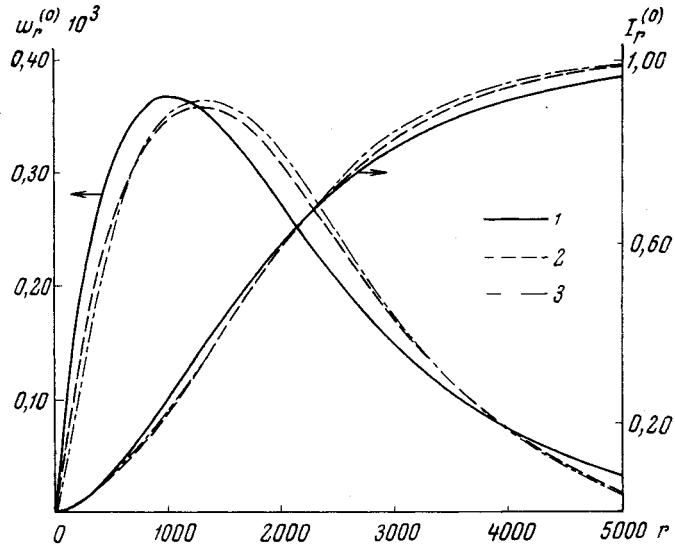


Рис. 3. Интегральные $I_r^{(0)}$ и дифференциальные $w_r^{(0)}$ функции молекулярного распределения исходного сополимера: заданные (1); построенные по данным перекрестного (2) и разветвленного (3) фракционирования

$I_r^{(0)}$ и $w_r^{(0)}$ для того же исходного сополимера. Как видно из рис. 3, рассчитанные по результатам разветвленного и перекрестного фракционирования соответствующие кривые близки между собой и отличаются, хотя и незначительно, от заданных кривых.

Функцию дифференциального композиционного распределения исходного сополимера $w_\alpha^{(0)}$ найдем следующим образом. По данным табл. 2 построим кривую исходного интегрального композиционного распределения $I_\alpha^{(0)}$, предполагая, как это обычно приходится делать, что перекрывание кривых $w_\alpha^{(n,m)}$ для фракций сравнительно невелико. Полученная графическим дифференцированием кривой $I_\alpha^{(0)}$ функция $w_\alpha^{(0)}$ представлена на рис. 4 (кривая 2). Для сравнения на рис. 4 приведены кривые $w_\alpha^{(0)}$: заданная кривая 1 и кривая 3, полученная аналогичным способом по данным перекрестного фракционирования того же сополимера [7]. Как видно из рис. 4, кривая $w_\alpha^{(0)}$, построенная по данным разветвленного фракционирования, искажает характер композиционной неоднородности исходного сополимера значительно сильнее, чем в случае перекрестного фракционирования.

Как следует из приведенных выше данных, выделяемые при разветвленном фракционировании сополимера образцы должны иметь значительную неоднородность и по молекулярному весу и по составу. По данным разветвленного фракционирования можно получить приблизительно правильное представление о молекулярной неоднородности исходного сополимера, но в сильной степени искаженное представление о его компо-

зиционной неоднородности. Сравнительный анализ способов последовательного осаждения, перекрестного и разветвленного фракционирования показывает, что наиболее эффективного разделения сополимеров следует ожидать в случае перекрестного фракционирования.

Авторы выражают благодарность В. С. Суриной (математический отдел Филиала ин-та химической физики АН СССР) за программирование и вычисление.

Выводы

Проведен математический расчет разветвленного фракционирования сополимера с типичным молекулярным и композиционным распределением. Для всех фракций рассчитаны функции молекулярного и композици-

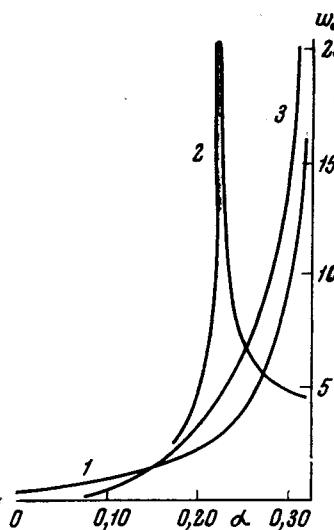


Рис. 4. Дифференциальная функция композиционного распределения исходного сополимера $w_a^{(0)}$: зачатая (1) и построенная по данным разветвленного (2) и перекрестного (3) фракционирования

онного распределения; кроме того, по данным фракционирования построены функции молекулярного и композиционного распределения исходного сополимера. Результаты расчета обсуждаются и сопоставляются с ранее опубликованными данными теоретического анализа разделения сополимеров способами последовательного осаждения и перекрестного фракционирования.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
22 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, 147, 1389, 1962.
2. А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, Нефтехимия, 3, 336, 1963.
3. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, В. Я. Штерн, Нефтехимия, 3, 343, 1963.
4. А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, 154, 1429, 1964.
5. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, Высокомолек. соед., 6, 896, 1964.
6. А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолек. соед., 7, 1332, 1965.
7. А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 140.
8. G. J. Howard, J. Polymer Sci., 37, 310, 1959.
9. I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
10. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 20, 495, 1956.

TO BRANCHING FRACTIONATION OF COPOLYMERS

L. G. Kudryavtseva, A. D. Litmanovich

Summary

It has been carried out mathematical calculation of branching fractionation of copolymer with typical molecular and composition distribution. The function of molecular and composition distribution have been calculated for all fractions and corresponding functions have been drawn for initial sample from the fractionation data. The results of the calculation have been discussed and compared with the published data on theoretical analysis of copolymers separation by means of successive precipitation and cross-fractionation.