

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:53

**О ТЕМПЕРАТУРНОМ ОСАЖДЕНИИ  
КАК МЕТОДЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

***В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, А. Л. Изюмников***

Молекулярно-весовое распределение (МВР) полимеров дает информацию не только о механизме реакций полимеризации и деструкции, но и находится в прямой связи с технологическими свойствами полимера. Принято считать, что низкомолекулярные фракции полимера служат своеобразным пластификатором, в то время как молекулы большого молекулярного веса обеспечивают прочность полимерного материала [1].

Среди различных способов определения МВР полимеров известно фракционирование методом температурного осаждения полимера из раствора [2]. Сущность метода заключается в последовательном выделении составляющих полимер фракций при понижении температуры разбавленного раствора. При этом разделение фракций происходит вследствие определенной зависимости растворимости макромолекул от их молекулярного веса. Методически фракционирование температурным осаждением сходно с известным турбидиметрическим титрованием [3], однако имеет перед последним ряд существенных преимуществ [4]. Например, постоянство объема исследуемого раствора и его оптических свойств упрощает обработку результатов: отсутствие больших терmostатируемых объемов, создает технологические удобства работы с полимерами, растворяющимися лишь при высоких температурах; возможность многократного воспроизведения опыта, возможность сопоставления результатов нагревания и охлаждения.

Наряду с достоинствами метода температурного осаждения, главными из которых является быстрота получения информации о полидисперсности ( $\sim 2$  час.) и возможность работы с малыми количествами полимера (несколько миллиграмм), методу присущи все недостатки других способов фракционирования полимеров, которые основаны на различии в растворимости фракций.

Зависимость растворимости не только от молекулярного веса, но и от строения полимерной цепи (разветвленности), от кристалличности полимера и других факторов затрудняет получение правильных результатов, их обработку и интерпретацию.

С экспериментальной точки зрения метод температурного осаждения достаточно прост, но тем не менее корректные результаты измерения МВР могут быть получены лишь при соблюдении определенных, порой весьма жестких требований к условиям процесса выпадения полимера из раствора.

Отдельные вопросы техники эксперимента, связанные с выбором растворителя, осадителя, концентрации полимера и стабилизатора, общие для методик температурного осаждения и турбидиметрического титрования, неоднократно обсуждались в литературе и известны [3, 5, 6]. В данной работе мы остановимся лишь на двух вопросах, связанных с важными деталями метода температурного осаждения: принципиальной возможности замены измерения мутности раствора измерением интенсивности светорассеяния под фиксированным углом наблюдения и расчете оптимального температурного режима фракционирования.

Связь мутности с интенсивностью светорассеяния под определенным углом наблюдения. В первоначальных разработках метода температурного осаждения весовую долю выпавшего из раствора полимера оценивали из измерений мутности. Согласно закону ЛамBERTA — Берра коэффициент поглощения раствора  $\kappa$  однозначно связан с концентрацией поглощающего агента  $c$  и может служить ее мерой.

$$\kappa = Kc, \quad (1)$$

где  $K$  — константа Берра.

Практически поглощение света при осаждении неокрашенного полимера из сильно разбавленного раствора обусловлено только механизмом рассеяния и очень мало. В этом случае коэффициент поглощения  $\kappa$  тождественно равен  $\tau$ -мутности раствора

и не может быть измерен с достаточной точностью по ослаблению интенсивности проходящего через кювету пучка света, как малая разница двух больших величин.

Согласно известной формуле

$$\ln \frac{E_{\text{пп}}}{E_0} = \ln \left( 1 - \frac{E_{\text{рас}}}{E_0} \right) = -\tau \Delta x, \quad (2)$$

где  $E_0$  — энергия падающего потока света;  $E_{\text{пп}}$  — энергия прошедшего через раствор потока;  $E_{\text{рас}}$  — энергия потока, рассеянная раствором;  $\Delta x$  — толщина рассеивающего слоя раствора.

Однако в данном случае мутность раствора достаточно точно определяется суммарной энергией рассеяния. Так, разложение выражения (2) в ряд по степеням  $E_{\text{рас}} / E_0$  дает

$$\tau \approx \frac{1}{\Delta x} \cdot \frac{E_{\text{рас}}}{E_0} \quad (3)$$

Если функция распределения рассеивающих частиц по размерам не зависит от их концентрации в растворе, т. е. не меняется в процессе температурного осаждения, то суммарная энергия рассеяния света в среде в любой момент времени пропорциональна интенсивности светорассеяния в каком-либо определенном направлении. Это легко видеть, просуммировав энергию рассеянного света по какой-либо замкнутой поверхности  $s$  вокруг рассеивающего объема:

$$E_{\text{рас}} = \oint_s I_s ds \quad (4)$$

Здесь  $I_s$  — абсолютная интенсивность света, падающая на элемент поверхности  $ds$ . Интегрируя, как обычно, по сфере радиуса  $r$ , получаем искомый результат

$$E_{\text{рас}} = \int_0^\pi I(\theta) 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = 2\pi r^2 I_0 \int_0^\pi P(\theta) \sin \theta d\theta = 2\pi r^2 \frac{I(\theta)}{P(\theta)} \int_0^\pi P(\theta) \sin \theta d\theta = A I(\theta) \quad (5)$$

В этом выражении  $P(\theta)$  — функция углового распределения рассеянного света, связанная с распределением рассеивающих частиц по размерам:  $I(\theta)$  — абсолютная интенсивность светорассеяния в направлении угла  $\theta$  к падающему пучку на расстоянии  $r$  от рассеивающего объема;  $I_0$  — интенсивность падающего пучка света

$$P(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0}; \quad A = 2\pi r^2 \frac{\int_0^\pi P(\theta) \sin \theta d\theta}{P(\theta)}$$

Таким образом, при соблюдении необходимых требований к эксперименту имеется прямая связь интенсивности рассеянного света с концентрацией выпавшего из раствора полимера

$$I(\theta) = \frac{E_{\text{рас}}}{A} = \frac{E_0 \tau \Delta x}{A} = \frac{E_0 K \Delta x}{A} c \quad (6)$$

При этом коэффициент  $E_0 K \Delta x / A$  представляет собой калибровочную константу прибора для данной химической системы.

В калибровочную константу входят интенсивность источника света  $E_0$ , константа Берра для данной пары полимер — растворитель  $K$ , толщина слоя раствора  $\Delta x$ , расстояние от кюветы до датчика  $r$  и функция углового распределения рассеянного света. Все эти параметры, кроме последнего, в процессе осаждения действительно постоянны. Последний параметр, т. е.  $\int_0^\pi P(\theta) \sin \theta d\theta / P(\theta)$  может меняться во времени опыта из-за непостоянства размера выпадающих частиц. Это может привести к изменению калибровочной константы прибора, т. е. к ошибочным результатам.

Известно, что чувствительность интерференционного фактора  $P(\theta)$  к изменению размеров рассеивающих частиц падает с уменьшением угла наблюдения рассеяния  $\theta$  и с увеличением длины волны используемого света. Следовательно, условия эксперимента оптимальны при минимальном угле рассеяния и максимальной длине волны используемого света. Практический предел точности эксперимента связан здесь с потерей чувствительности фотоумножителя в длинноволновой области света и механизмами со стороны проходящего пучка света.

Замена измерения мутности по ослаблению проходящего пучка света измерением интенсивности светорассеяния позволяет поднять чувствительность регистрации

процесса на несколько порядков, что способствует расширению диапазона исследований в сторону меньших концентраций полимера.

Основными требованиями теоретической корректности данного приема являются следующие: 1) отсутствие заметного поглощения света в среде,  $I_{\text{пр}} / I_{\text{пад}} \approx 1$ , где  $I$  обозначает интенсивность падающего и проходящего пучков света; 2) независимость функции распределения частиц по размерам от концентрации раствора для данной пары вещества — растворитель.

Первое условие, как правило, связано с рабочим диапазоном концентраций и, в большинстве практических случаев, при чувствительной аппаратуре может быть выполнено. Второе условие связано скорее с химической природой системы (склонность к агрегации, гелеобразование, кристаллизации и т. д.). Искажения зависимости (6), связанные с отклонением от этого условия, растут с уменьшением длины волны используемого света, так как при этом индикаторы рассеянного света становятся более чувствительной к изменению размеров рассеивающих частиц.

**Температурный режим фракционирования.** Оптимальный режим фракционирования температурным осаждением может быть рассчитан, если известна скорость выпадения полимера из раствора и зависимость температуры выпадения фракции от ее молекулярного веса.

В первом приближении скорость выпадения полимера с данным молекулярным весом при соответствующей температуре пропорциональна его концентрации в растворе

$$dc / dt = -kc \quad (7)$$

Можно предположить, что константа скорости этого процесса в конкретной химической системе не зависит ни от молекулярного веса полимера, ни от абсолютной температуры, если она ниже определенного предела. Эти предположения разумны, так как температура в ходе осаждения меняется не слишком сильно, а независимость константы выпадения от молекулярного веса достаточно хорошо подтверждается экспериментально.

Легко видеть, что время выпадения данной фракции или, точнее, определенной части данной фракции, однозначно определяется величиной константы скорости  $k$ . Пусть для наших целей достаточно выпадения  $n$  % фракции, тогда

$$\Delta t = -\frac{1}{k} \ln(1 - 0,01n) \quad (8)$$

При идеальных условиях выпадения температура, соответствующая началу выпадения фракции, связана с ее молекулярным весом соотношением Флори [7]

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{b}{\gamma M} \right), \quad (9)$$

где  $b$  — константа для данной системы полимер — растворитель;  $M$  — молекулярный вес;  $T_m$  — абсолютная температура выпадения фракции с молекулярным весом  $M$ ;  $\theta$  — температура.

В дифференциальном виде соотношение (9) имеет вид

$$dT_m = \frac{T_m^2 b}{2\theta} \frac{dM}{M^2} \quad (10)$$

Из выражений (8), (10) можно определить максимальную скорость снижения температуры раствора, необходимую для того, чтобы фракция полимера с заданной шириной  $\Delta M / M$  выпала на  $n$  % и не наложилась на последующие фракции полимера

$$\frac{\Delta T_m}{\Delta t} = \frac{k}{-\ln(1 - 0,01n)} \frac{T_m^2 b}{2\theta} \left( \frac{\Delta M}{M} \right) \frac{1}{M^{1/2}}, \quad (11)$$

или, используя (9)

$$W_I = -\frac{k}{\ln(1 - 0,01n)} \cdot \frac{T_m}{2\theta} \cdot (\theta - T_m) \left( \frac{\Delta M}{M} \right), \quad (12)$$

где  $W_I$  — весовая доля фракции I.

Полученные зависимости показывают, что для выделения фракций с постоянной шириной ( $\Delta M / M$ ) скорость охлаждения раствора в каждый момент времени должна быть пропорциональна разнице между температурой выпадения и  $\theta$ -точкой,  $W_t \sim \sim T(\theta - T)$ .

Линейное снижение температуры ( $\Delta T = \text{const}$ ) приводит к тому, что относительная ширина выпадающих фракций, соответствующих одному и тому же температурному интервалу, увеличивается по ходу процесса, т. е. при переходе от высокомоле-

кулярных фракций к низким. Это непосредственно следует из записи

$$\left( \frac{\Delta M}{M} \right) / \Delta T = \frac{1}{T(\theta - T)} \quad (13)$$

Следующий важный результат заключается в том, что оптимальный режим эффективного фракционирования в значительной степени определяется абсолютной величиной константы скорости выпадения полимера  $k$  из данного раствора.

Если эта величина достаточно мала, процесс фракционирования с заданной эффективностью может занять весьма продолжительное время, и метод температурного осаждения с разделением фракций может утратить смысл.

В этом случае перспективен метод температурного осаждения без разделения фракций, идея которого сводится к следующему: согласно (1) полная концентрация полимерной фракции пропорциональна начальной, т. е. максимальной скорости ее выпадения:

$$c = - \frac{1}{k} \left( \frac{dc}{dt} \right)_{\text{макс}} \quad (14)$$

Если известна константа скорости выпадения полимера из данного раствора, концентрации всех фракций, т. е. МВР, могут быть рассчитаны по наклону кинетической кривой температурного осаждения в диапазоне температур, соответствующих определенному МВР. При этом скорость снижения температуры может значительно превышать допустимые скорости, соответствующие режиму эффективности разделения фракций. Так как в данном случае все последующие фракции во времени налагаются на предыдущие, наклон кинетической кривой температурного осаждения в каждой данной точке представляет собой суперпозицию скоростей выпадения полимерных фракций, соответствующих найденному температурному интервалу. Истинные начальные скорости выпадения отдельных фракций, соответствующих текущей температуре, должны рассчитываться с учетом этой суперпозиции.

Для этого кривую температурного осаждения следует разбить на интервалы: число интервалов и их ширина зависят от желаемого количества фракций и их ширины.

Количество фракции I определяется из наклона кинетической кривой, т. е. на первом интервале согласно (14)

$$c_1 = - \frac{1}{k} \left( \frac{dc}{dt} \right)_1 \quad (15)$$

Все последующие фракции определяются согласно расчету

$$c_n = - \frac{1}{k} \left( \frac{dc}{dt} \right)_n - \sum_{i=1}^{n-1} c_i e^{-k(t_n - t_i)}, \quad (16)$$

где  $(dc/dt)_n$  — наклон кинетической кривой, т. е. на  $n$ -ом интервале;  $t_n, t_i$  — времена прохода границ соответствующих интервалов.

Эффективность фракционирования данным приемом зависит от способа разбиения кинетической кривой на интервалы; ширина рассчитываемых фракций следует из выражения (10)

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{2\theta}{T_m^2 b} \cdot M^{1/2} \Delta T$$

#### Выводы

1. Проведено критическое рассмотрение температурного осаждения, как одного из методов фракционирования полимеров.

2. Показано, что возможности метода могут быть расширены при регистрации интенсивности светорассеяния под фиксированным углом вместо измерений мутности среды по ходу осаждения.

3. Приведены принципы расчета оптимального режима фракционирования методом температурного осаждения.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
12 XI 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
2. W. C. Taylor, Z. H. Tuning, SPE Trans, 2, 119, 1962; W. C. Taylor, J. P. Graham, J. Polymer Sci., B2, 169, 1964.

3. А. И. Шатепштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханиов и др., Практическое руководство по определению МВ и МВР полимеров, изд-во «Химия», 1964.
  4. R. Koningsveld, A. J. Staverman, J. Polymer Sci., 6, A-2, 349, 1968.
  5. L. W. Gamble, W. T. Wirke, T. Lane, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1503, 1965.
  6. P. Molynex, Kolloid-Z., 226, 15, 1968.
  7. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
- 

## USING TEMPERATURE PRECIPITATION TO FRACTIONATE POLYMERS

*V. M. Gol'dberg, I. M. Bel'govsky, A. P. Izumrnikov*

### Summary

The possibility of using temperature precipitation of polymers from solution for determining the molecular weight distribution of the polymer was tested. It was shown that this is a better method than turbidimetric titration. The correctness of determining the concentration of the precipitated polymer by light scattering intensity, which is a more sensitive method than light absorbance, was proved theoretically. Equations for measuring the rate of temperature change were derived. If the polymers temperature precipitation dependency on the molecular weight obeys Flory's formula:

$$\frac{1}{T_M} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{b}{\sqrt{M}} \right)$$

where  $T_M$  and  $M$  are the precipitation temperature and molecular weight;  $\theta$  is the temperature, and  $b$  is a constant then

$$W_T = - \frac{K}{\ln(I - 0,01n)} \cdot \frac{T_M}{2\theta} (\theta - T_M) \frac{\Delta M}{M}$$

where  $W_T$  is the rate of decrease in temperature;  $K$  is the rate constant of polymer precipitation from solution; and  $n$  is the percent of polymer which precipitated in the time interval during which the temperature changed by  $\Delta T^\circ$ .