

УДК 541.64:532.77

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ОГРАНИЧЕННО
РАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ЗОЛЬ- И ГЕЛЬ-ФРАКЦИИ*A. B. Подалинский*

Для численной оценки степени разделения ограниченно растворимых полимеров на золь- и гель-фракции введен коэффициент разделения, равный $1 - S'/S$, где S и S' — весовые доли золь-фракции в исходном полимере и в полимере, образующем гель-фазу. Проанализирована зависимость равновесного значения этого коэффициента от объемной доли гель-фазы, термодинамического качества растворителя и структурных характеристик полимера.

Ограниченнная растворимость структурированных полимеров в термодинамически хороших растворителях относится к числу тех физико-химических явлений, которые, несмотря на их широкую распространенность, не были подвергнуты серьезному теоретическому и экспериментальному исследованию. Вследствие этого существующий в настоящее время подход к разделению ограниченно растворимых полимеров на растворимую и нерастворимую фракции является в значительной мере интуитивным, а поэтому недостаточно надежным. Как известно, такое разделение основано на способности названных полимеров образовывать в хороших растворителях двухфазные системы, одну из фаз которых (золь-фазу) составляет раствор золь-фракции, другую же (гель-фазу) — набухшая гель-фракция полимера. Однако в общем случае вторая из указанных фаз удерживает внутри себя часть макромолекул золь-фракции. Именно этим определяется степень разделения ограниченно растворимых полимеров на компоненты, принципиально различающиеся по структуре.

В настоящей работе сделана попытка количественно охарактеризовать эффективность разделения, а также рассмотреть основные факторы, от которых она зависит. При этом мы ограничимся анализом равновесного состояния двухфазной системы полимер — растворитель, не касаясь кинетической стороны происходящих в ней процессов.

Основные параметры разделения. Состав полимера в гель-фазе. Этот состав будем характеризовать весовой долей геля w_g^g , т. е. отношением веса гель-фракции к общему весу полимера, образующего гель-фазу.

Согласно работе [1], важной характеристикой системы является коэффициент распределения золь-фракции фазами α . По определению $\alpha = c_s^g / c_s^s$, где c_s^g и c_s^s — концентрации золь-фракции в гель-фазе и золь-фазе, выраженные как отношение единицы веса полимера к единице объема соответствующих фаз.

Исходя из условия баланса вещества в системе, можно показать, что w_g^g связана с величиной α и объемной долей гель-фазы v_g уравнением

$$w_g^g = 1 / \left(1 + \frac{1-G}{G} \frac{\alpha v_g}{1-v_g+\alpha v_g} \right), \quad (1)$$

где G — весовая доля гель-фракции в исходном образце.

Уравнение (1) описывает зависимость w_g^s от v_g через коэффициент α , величина которого, согласно работе [1], определяется структурой полимера (молекулярной массой золь-фракции, степенью сшивания и пористостью геля) и термодинамическим качеством растворителя. Теоретический расчет α ненадежен, поэтому будем рассматривать эту величину как эмпирический параметр, значение которого заключено между 0 и 1. Строго говоря, α зависит от v_g [1], однако эта зависимость слаба, и в этом разделе будем ею пренебрегать.

Отметим, что из уравнения (1) следует два заранее очевидных результата: $w_g^s \rightarrow 1$ при $v_g \rightarrow 0$ и $w_g^s = G$ при $v_g = 1$.

Близость w_g^s к единице является необходимым условием эффективного разделения полимера на фракции. Это условие, однако, не является достаточным, поскольку выполнение его еще не означает высокой степени экстрагирования золь-фракции из гель-фазы, а может быть лишь следствием высокого значения G .

Доля растворимого полимера, перешедшего в раствор. Структурные характеристики перешедших в золь-фазу макромолекул, например их средняя молекулярная масса, в принципе зависят от того, какова объемная доля этой фазы. Обусловлено это способностью содержащегося в полимере геля фракционировать по молекулярной массе дифундирующие в fazu раствора макромолекулы [2]. Поэтому при выделении золь-фракции с целью ее изучения в общем случае небезразлично, какую долю растворимого полимера составляют находящиеся в золь-фазе макромолекулы. Эта доля, обозначаемая далее w_s^s , равна по определению отношению веса полимера, перешедшего в раствор, к общему весу золь-фракции в образце.

Легко видеть, что w_s^s связана с объемной долей гель-фазы следующим простым уравнением:

$$w_s^s = 1 / \left(1 + \frac{\alpha v_g}{1 - v_g} \right), \quad (2)$$

из которого следует важное неравенство

$$w_s^s \geq 1 - v_g \quad (3)$$

Следовательно, весовая доля перешедшего в золь-фазу растворимого полимера во всяком случае не меньше объемной доли золь-фазы в системе.

Близость к единице величины w_s^s является вторым необходимым условием эффективного разделения полимера на его основные компоненты.

Таким образом, критерии высокой степени разделения можно записать в виде

$$1 - w_g^s \ll 1; \quad 1 - w_s^s \ll 1 \quad (4)$$

w_g^s и w_s^s связаны между собой, однако в зависимости от конкретных условий w_g^s может быть и больше и меньше w_s^s , т. е. выполнение одного из соотношений (4) не означает автоматического выполнения в той же мере и другого.

Коэффициент разделения полимера на золь- и гель-фракции. Рассмотрим величину

$$\gamma = w_g^s \cdot w_s^s \quad (5)$$

Так как $\gamma < w_g^s$ и $\gamma < w_s^s$, то неравенства (4) будут заведомо выполняться, если только выполняется условие

$$1 - \gamma \ll 1 \quad (6)$$

Соблюдение неравенства (6) является, таким образом, необходимым и достаточным условием эффективного экстрагирования золь-фракции из полимера. Величину γ назовем коэффициентом разделения полимера на

золь- и гель-фракции. Чтобы выяснить его физический смысл, преобразуем уравнение (5) к виду

$$\gamma = 1 - \frac{1 - w_g^s}{1 - G} \quad (7)$$

Согласно уравнению (7) γ является величиной, которая количественно характеризует уменьшение содержания золь-фракции в полимере, образующем гель-фазу, по сравнению с содержанием ее в исходном образце. Значение γ , равное, например, 0,9, означает, что содержание растворимой фракции в полимере гель-фазы в 10 раз меньше, чем в образце.

Независимо от конкретных характеристик образца и растворителя $\gamma \rightarrow 1$ при $v_g \rightarrow 0$ (полное экстрагирование) и $\gamma \rightarrow 0$ при $v_g \rightarrow 1$ (отсутствие экстрагирования). В общем случае связь между γ и v_g дается уравнением

$$\gamma = 1 / \left(1 + \frac{\alpha}{G} \frac{v_g}{1 - v_g} \right), \quad (8)$$

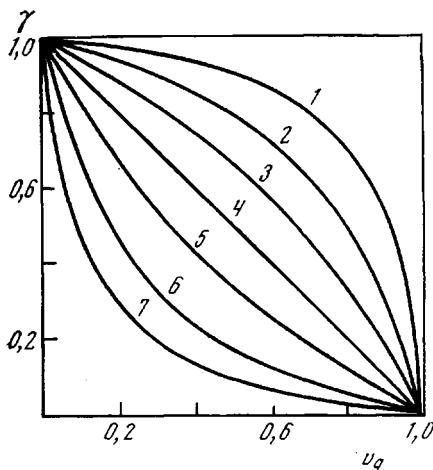


Рис. 1. Зависимость γ от v_g , рассчитанная по уравнению (8); $\alpha/G=0,1$ (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 1 (4), 2 (5), 5 (6) и 10 (7)

вится линейной. Отношение α/G характеризует, таким образом, эффективность экстрагирования золь-фракции при фиксированном значении v_g . Расчетный график зависимости γ от v_g при различных значениях α/G приведен на рис. 1.

Для иллюстративных целей ниже представлены наименьшие значения объемной доли гель-фазы, при достижении которых эффективность экстрагирования золь-фракции становится очень высокой ($\gamma \geq 0,99$).

α/G	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10
v_g	0,092	0,039	0,020	0,010	0,005	0,002	0,001

Таким образом, эффективное разделение полимера на фракции возможно лишь при малых значениях v_g ; для $\alpha/G > 1$ это значение меньше 0,01.

В случае серии i последовательных экстрагирований ($i=1, 2, \dots$) значения γ_i для каждого i -го экстрагирования можно оценить по уравнению (8) с подстановкой в него вместо G значений $(w_g^s)_{i-1}$. При высоких значениях G относительная роль второго и последующих экстрагирований невелика, так как различие между $(w_g^s)_i$ и G и тем более между $(w_g^s)_i$ и $(w_g^s)_{i-1}$ мало. Напротив, при малых G $(w_g^s)_i$ существенно больше G , и роль второго и последующих экстрагирований может быть значительной, особенно при больших v_g .

Проанализируем влияние на степень разделения различных структурных факторов полимера и качества растворителя.

1. Увеличение молекулярной массы золь-фракции приводит к уменьшению α [1, 2], т. е. к возрастанию γ . Этот вывод на первый взгляд кажется неожиданным. Однако он естествен, если учесть, что здесь рассматривается значение γ , характеризующее термодинамическое равновесное

состояние системы, которому соответствует переход в фазу раствора преимущественно высокомолекулярных цепей [2].

2. Увеличение плотности сшивания геля при фиксированном G вызывает уменьшение α и v_g , вследствие чего γ возрастает.

3. Увеличение содержания геля в образце при фиксированных α и v_g приводит к повышению коэффициента разделения.

4. Улучшение термодинамического качества растворителя обусловливает уменьшение α и, следовательно, рост γ (при неизменном v_g).

Выше мы рассмотрели влияние двух последних факторов на γ при постоянном значении v_g . Целесообразно проанализировать также это влия-

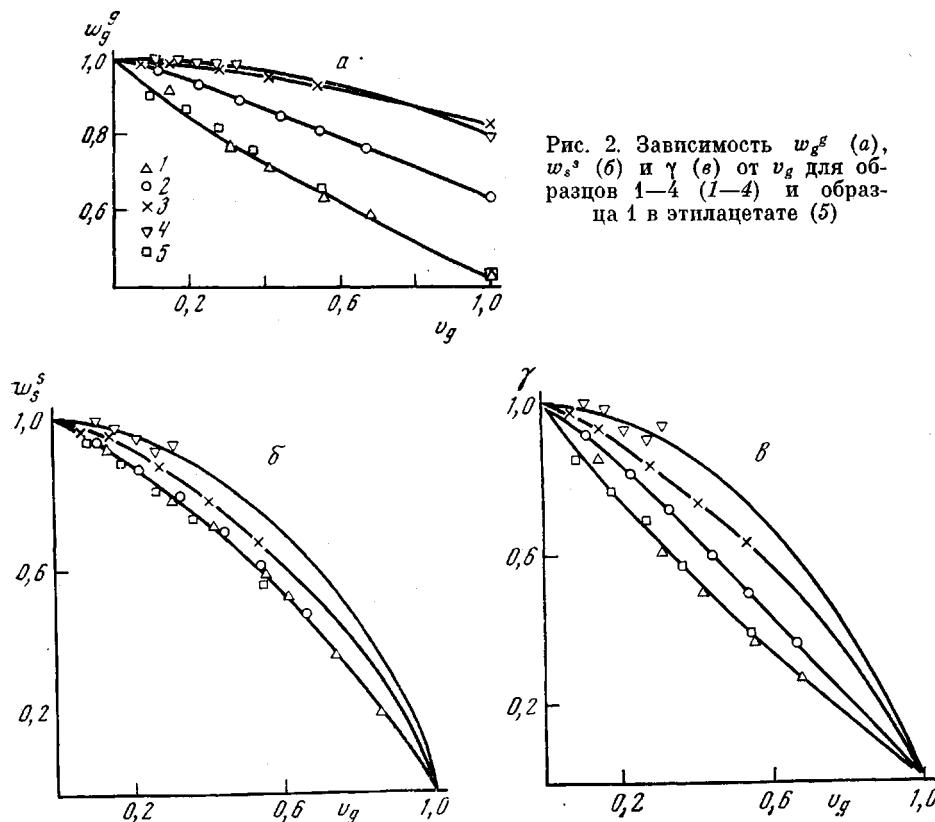


Рис. 2. Зависимость w_g^g (а), w_s^g (б) и γ (в) от v_g для образцов 1–4 (1–4) и образца 1 в этилацетате (5)

ние при одном и том же значении непосредственно задаваемого в эксперименте отношения общего веса полимера в системе m к ее объему V .

Так как

$$v_g = GQ\bar{v}_2 m/V, \quad (9)$$

где \bar{v}_2 — парциальный удельный объем полимера, Q — объемный индекс набухания геля, то

$$\gamma = \frac{1 - GQ\bar{v}_2 m/V}{1 - GQ \left(1 - \frac{\alpha}{G}\right) \bar{v}_2 m/V} \quad (10)$$

Нетрудно видеть, что при постоянном значении m/V , в отличие от случая, когда фиксирована величина v_g , увеличение содержания геля в образце обусловливает уменьшение γ .

О влиянии качества растворителя на γ при одинаковых m/V и G нельзя сказать однозначного вывода, так как уменьшение α при улучшении растворителя сопровождается ростом v_g , и суммарный эффект будет зависеть от соотношения между изменением того и другого.

Величины параметров разделения w_g^s , w_s^s и γ определяли для образцов структурированного бутадиен-нитрильного каучука, исследованных в работе [1]. Некоторые характеристики образцов приведены в таблице.

Значения w_g^s и w_s^s рассчитывали с использованием очевидных уравнений

$$w_g^s = c_g / (c_g + c_s^s); \quad w_s^s = \frac{c_s^s (1 - v_g) V}{m (1 - G)}, \quad (11)$$

где c_g — концентрация геля в гель-фазе. Необходимые для расчетов величины c_g , c_g^s , c_s^s и m/V были взяты из работы [1]. Такой путь расчета параметров разделения в зависимости от v_g был избран по той причине, что он не связан с предположением о постоянстве коэффициента α при различных значениях v_g .

Характеристика образцов и систем полимер — растворитель

Образец, №	Растворитель	G	Q	$M \cdot 10^{-3}$	α	α/G
1	Метилэтилкетон	0,421	79,1	51	0,57	1,35
	Этилацетат	0,427	43,2	51	0,62	1,45
2	Метилэтилкетон	0,628	37,9	26	0,54	0,860
	»	0,820	18,5	41	0,42	0,488
4	»	0,802	14,2	50	0,16	0,195

Результаты расчетов представлены на рис. 2. Как видно, зависимость w_g^s от v_g определяется в основном содержанием гель-фракции в образце (рис. 2, а). Особенность графиков зависимости w_s^s от v_g (рис. 2, б) в том, что независимо от структурных характеристик образцов и качества растворителя все они лежат выше линии, задаваемой уравнением $w_s^s = 1 - v_g$. Как следует из неравенства (3), эта особенность является универсальным свойством величины w_s^s . Отметим, что для образца 1 в обоих растворителях и образца 2 экспериментальные точки ложатся практически на одну кривую, что обусловлено незначительностью различий в α для этих случаев.

Вид экспериментальной зависимости γ от v_g (рис. 2, в) аналогичен виду расчетных зависимостей, представленных на рис. 1. Значение γ возрастает в ряду $1 < 2 < 3 < 4$, что коррелирует с ростом отношения α/G .

Следует отметить, что экспериментально не удалось обнаружить ощутимого различия в величине γ для образца 1 в метилэтилкетоне и этилацетате. Так как для этих двух растворителей отношения α/G отличаются всего лишь на 7%, то ожидаемое различие, по-видимому, не выходит за пределы погрешности экспериментальных данных.

К совершенно иному выводу приводят сравнение данных, полученных для образца 1 в указанных растворителях при фиксированном m/V (рис. 3). γ оказывается заметно выше

в случае более плохого растворителя — этилацетата. Это означает, что в данном случае уменьшение объемной доли гель-фазы при переходе от метилэтилкетона к этилацетату оказывает на γ гораздо большее влияние, чем возрастание α .

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
18 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Подалинский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A18, 1089, 1976.
2. А. В. Подалинский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 212, 1153, 1973.