

УДК 541(64+24)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ
ПРИ НАЛОЖЕНИИ ФРАКЦИЙ**

Акутин М. С., Гольдберг В. М., Лаврушин Ф. Г.

Методом температурного осаждения определены ММР высокомолекулярных образцов ПЭНП в режиме наложения фракций. Изучена кинетика образования второй фазы из раствора полимера. Определены кинетические параметры образования второй фазы из раствора полимера и изучена их зависимость от температуры, молекулярного веса и концентрации взятого для анализа образца. Показано, что на основе полученных кинетических параметров исходное распределение образца полимера по температурам выпадения, а следовательно, и функция ММР может быть восстановлена расчетным путем.

Среди существующих методов определения молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров значительная часть как аналитических, так и препаративных основана на принципе фракционирования путем изменения тем или иным способом качества растворителя — дробное осаждение или растворение, фракционирование на колонке в градиенте концентраций растворителя и температуры, последовательная экстракция из коацервата, турбидиметрия и т. д.

Во всех методах происходит образование двухфазной системы, условия которого тем или иным способом связаны с ММР. Для аналитических способов определения по этому принципу, которые, как правило, проводятся в непрерывном режиме (турбидиметрия, температурное осаждение), существенную роль для получения надежной информации может играть кинетика образования второй фазы. Очевидно, что, если определение ММР проводится за время, соизмеримое со временем разделения системы на фазы, то надежность такой информации будет невелика. Проблема кинетики образования двух фаз из растворов полимеров при изменении качества растворителей практически не исследована, имеются лишь экспериментальные данные по определению константы образования второй фазы в растворах полистирола и полиэтилена в θ-растворителях при понижении температуры [1—3], а также метод расчета режима температурного осаждения на основе кинетических параметров [4].

Аналитическое определение функции ММР методом температурного осаждения проводили до настоящего времени в режиме разделения фракций, т. е. так долго, чтобы каждая из десяти условных фракций, на которые разделяется образец полимера, успевала практически полностью выпадать. Иными словами, время выпадения каждой фракции должно быть не меньше двух-, трехкратного характеристического времени образования второй фазы. В реальных полимерных системах, для которых константа мономолекулярного процесса образования второй фазы составляет $0,1 \text{ мин}^{-1}$, это время должно быть не менее 5—6 час. для анализа одного образца. Однако длительное время проведения опыта связано с возникновением дополнительных экспериментальных трудностей, так как предъявляются более жесткие требования к стабильности работы прибо-

ров, а также к временной стабильности полимерных эмульсий. Последнее значительно сужает круг полимерных систем, которые могут быть исследованы этим методом. Длительное время проведения анализа также резко ограничивает возможности применения этого метода для регистрации ММР полимеров в ходе промышленного синтеза и осуществления обратной связи для регулирования ММР, оптимизации условий получения, режимов переработки и качества полимерных материалов.

Существенное сокращение времени определения ММР должно сопровождаться наложением соседних фракций и искажением температурного распределения в данном образце полимера по сравнению с термодинамически равновесным. Однако если причиной этого являются только кинетические ограничения, то, зная кинетические параметры образования второй фазы, исходное распределение данного полимера по температурам выпадения, функцию ММР можно восстановить расчетным путем.

В данной работе осуществлена попытка разработки метода определения ММР полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) путем его температурного осаждения в режиме наложения фракций, т. е. за сравнительно короткое время. Были изучены температурным осаждением фракции ПЭНП, полученные путем элюирования адсорбированного на силикагеле образца с широким распределением последовательно улучшающимся растворителем. В качестве растворителя использовали перегнанный дифениловый эфир. Растворение и разбавление до необходимой концентрации проводили согласно работе [5].

Температурное фракционирование проводили на приборе, предназначенному для автоматической регистрации весового распределения полимера по температурам выпадения. Весовую долю полимера на этом приборе определяли под одним из трех углов. В связи с этим была исследована зависимость между весовой концентрацией полимера и интенсивностью светорассеяния после его полного выпадения для двух режимов охлаждения.

На рис. 1 приведены графики зависимостей I от c исследуемого полимера с $M_v = 140 \cdot 10^3$ и $16 \cdot 10^3$ для скоростей охлаждения 0,3 и 1 град/мин, из которых видно, что угловые коэффициенты обеих прямых не сильно отличаются друг от друга. Это свидетельствует о том, что, несмотря на разные условия охлаждения, размер выпадающих коллоидных частиц отличается не сильно.

Для контроля неизменности размеров частиц в ходе выпадения была проведена регистрация интенсивности светорассеяния на разных светофильтрах, которые соответствуют длинам волн 546, 365, $436 \cdot 10^{-5}$ см. Из рассмотрения рис. 2 видно, что экспериментальные точки располагаются практически на одной и той же кривой. Это доказывает постоянство размеров выпадающих в ходе температурного осаждения частиц. Таким образом, увеличение скорости охлаждения в 3 раза не нарушает зависимости I от c и не сопровождается изменением частиц в ходе выпадения.

Для проведения опыта по изучению кинетики образования второй фазы резко понижали температуру, так что время образования второй фазы было существенно больше времени понижения температуры. На рис. 3 приведена зависимость интенсивности светорассеяния от времени при быстром охлаждении (кривая I) образца ПЭНП с $M_v = 140 \cdot 10^3$, концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ г/дл. Как видно из рис. 3, нарастание интенсивности светорассеяния имеет S-образный вид. Начальная часть кривой до точки перегиба объясняется тем, что очевидно, требуется время для предварительного «созревания» раствора. Однако, начиная с точки перегиба, кривую I можно аппроксимировать экспоненциальным законом

$$I \approx I_0 + (I_\infty - I_0) [1 - e^{-k(t-t_0)}], \quad (1)$$

где I_∞ — сигнал полностью выпавшего полимера; I_0 — сигнал светорассеяния в начале выпадения полимера; I — сигнал светорассеяния раствора

полимера в некоторый момент времени; τ_0 — время запаздывания; τ — время выпадения; k — константа скорости образования.

Таким образом, S-образную кривую можно аппроксимировать функцией с двумя параметрами: константой скорости выпадения k и временем запаздывания τ_0 , которые определяются графически: один по тангенсу угла наклона прямой 2, а другой по времени, отсекаемому прямой 2 на прямой $\lg I_\infty$.

Значения константы скорости выпадения двух крайних фракций полимера с $M_w = 140 \cdot 10^3$ и $16 \cdot 10^3$ для разных концентраций представлены на рис. 4. Влияние температуры и наличия в растворе зародышей полимера на константу скорости образования второй фазы k определяли измерением константы k при охлаждении раствора. Раствор охлаждали до

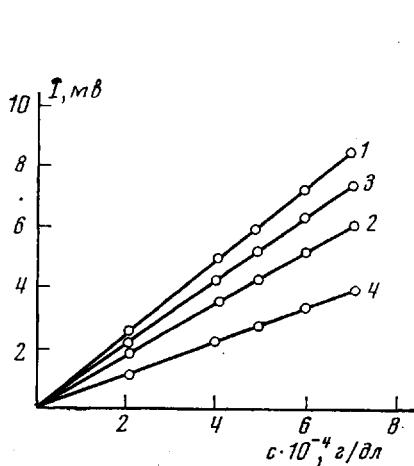


Рис. 1. Зависимость интенсивности светорассеяния I от концентрации ПЭ с $M_w = 140 \cdot 10^3$ и $16 \cdot 10^3$ для скоростей охлаждения 0,3 (1, 3) и 1 град/мин (2, 4)

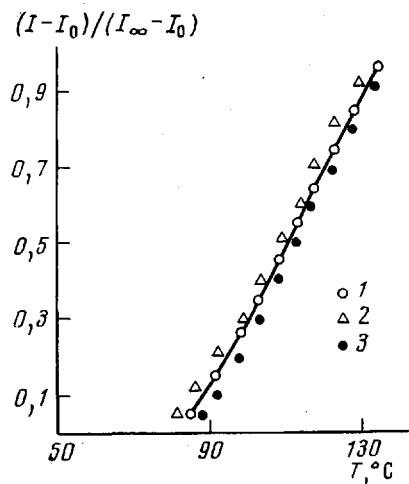


Рис. 2. Кривая температурного осаждения для скорости охлаждения 1 град/мин на светофильтрах с длинами волн: 1 – $546 \cdot 10^{-5}$, 2 – $365 \cdot 10^{-5}$, 3 – $436 \cdot 10^{-5}$ см

температуры, при которой высаживается половина полимера, а затем понижали температуру до полного его выпадения. При этом константа сохранялась постоянной. Следовательно, кинетика образования второй фазы, описываемая двумя параметрами, не зависит ни от молекулярного веса, ни от температуры, ни от концентрации определенной области, ни от наличия в системе зародышей эмульсии второй фазы.

Явление механического захвата, опасность которого повышается при увеличении скорости охлаждения, будет сопровождаться кажущимся увеличением константы скорости k образования второй фазы. Поэтому величина k может быть использована для определения концентрационной границы, за которой начинается захват при увеличении скорости охлаждения. На рис. 4 приведена зависимость k от c . Как видно из рис. 4, ниже концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ г/дл k уменьшается, очевидно, из-за диффузионных затруднений при образовании второй фазы из очень разбавленных растворов, а при концентрации полимера больше $5 \cdot 10^{-4}$ г/дл k увеличивается вследствие механического захвата. Результаты, показанные на рис. 4, дают экспериментальную основу для выбора области концентрации скоростного режима охлаждения в температурном фракционировании. Как видно из рис. 4, $c = (2-5) \cdot 10^{-4}$ г/дл является оптимальной.

Следует отметить, что изменение молекулярной массы от $16 \cdot 10^3$ до $140 \cdot 10^3$ не влияет на размер этой области. Метод восстановления исходного температурного распределения с учетом кинетических затруднений

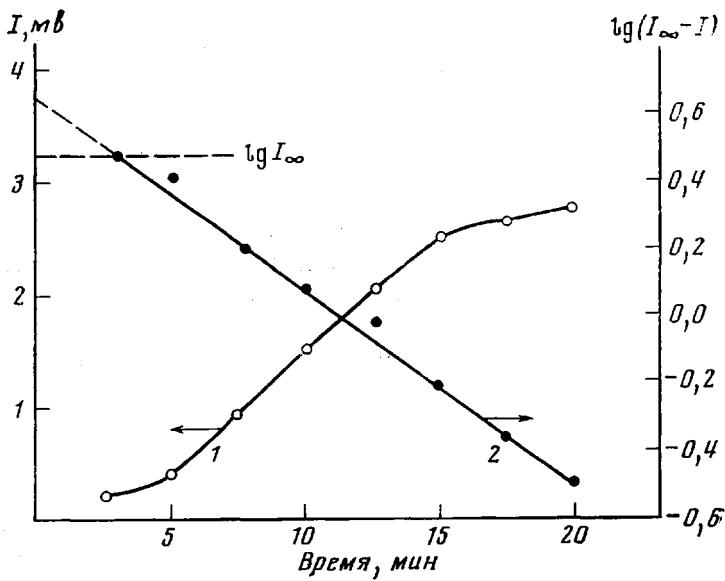


Рис. 3. Зависимость интенсивности светорассеяния (1) и $\lg(I_\infty - I)$ (2) от времени при быстром охлаждении для образца с $M_v = 140 \cdot 10^3$

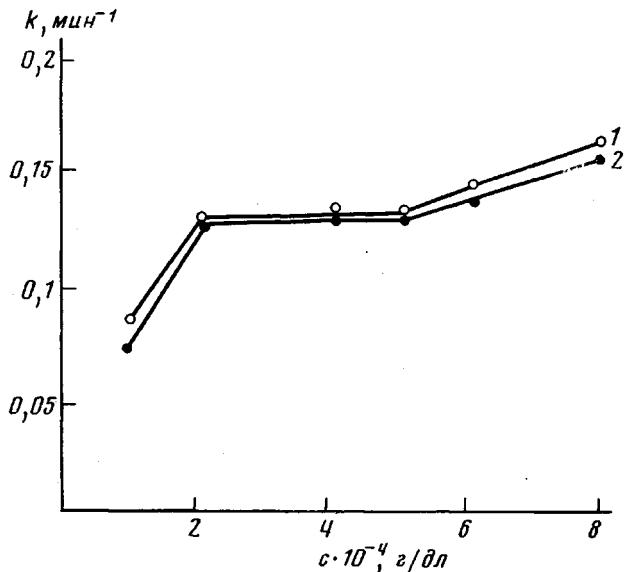


Рис. 4. Зависимость константы скорости выпадения k от концентрации c для фракций с $M_v = 140 \cdot 10^3$ (1) и $16 \cdot 10^3$ (2)

состоит в следующем: кривая выпадения разбивается на некоторое количество временных фракций, и с использованием двух кинетических параметров k и τ_0 может быть легко рассчитано распределение каждой фракции по времени выпадения и, следовательно, взаимное наложение фракций, а затем восстановлена истинная величина каждой фракции и рассчитана функция ММР. Для повышения точности расчета время выпадения для каждой фракции увеличивалось от начала к концу. Так, интервал выпадения первых трех фракций считался по 5 мин., с 4 по 7 по 10 мин., с 8 по 11 по 20 мин. Например, если временные границы фрак-

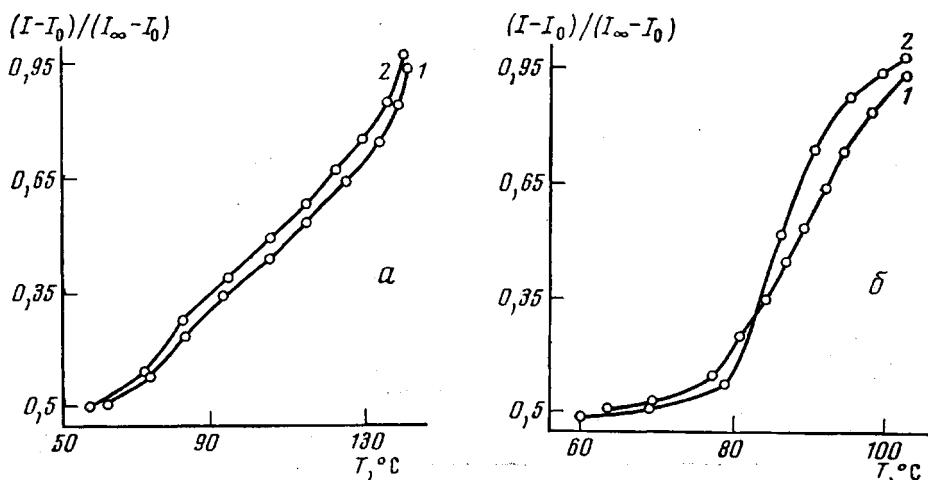


Рис. 5. Кривые температурного осаждения: а — для фракции с $M_v=140 \cdot 10^3$; б — $M_v=16 \cdot 10^3$ со скоростью осаждения 0,3 (1) и 1 град/мин (2)

дий τ_1 , τ_2 , $\tau_3 \dots \tau_N$, то фракция 1 за время τ_1 успевает выпасть неполностью. Ее доля ω_1^1 , которая выпадает за это время, легко рассчитывается по уравнению мономолекулярного закона

$$\omega_1^1 = 1 - e^{-k(\tau_1 - \tau_0)} \dots \quad (2)$$

Кроме того, за время выпадения второй фракции τ_2 фракция 1 выпадет на свою долю ω_1^2

$$\omega_1^2 = e^{-k(\tau_1 - \tau_0)} - e^{-k(\tau_2 - \tau_0)} \dots \quad (3)$$

Аналогично рассчитывается распределение фракции 1 по всем остальным, т. е. наложение фракции 1 на все последующие. Очевидно, что истинная величина фракции 1 в некоторых относительных единицах-долях от полной интенсивности светорассеяния либо в милливольтах, либо в миллиметрах шкалы автоматического потенциометра может быть рассчитана. Кроме того, может быть учтено наложение фракции 1 на все остальные. В таблице приводится методика расчета для восстановления исходного распределения полимера по температурам выпадения из экспериментальной кривой, полученной высаживанием полимера в режиме наложения фракций.

Из данных таблицы видно, что относительное количество полимера во фракции 1 (высокомолекулярной) увеличивается по сравнению с кажущейся величиной фракции 1; величина же последней фракции, наоборот, уменьшается. Поправка для средних фракций существенно меньше, так как их собственное недовыпадение компенсируется частично или полностью наложением на них предыдущих фракций. Аналогично было рассчитано исходное распределение образца с $M_v=16 \cdot 10^3$.

На рис. 5 показаны распределения образцов ПЭНП с $M_v=140 \cdot 10^3$ и $M_v=16 \cdot 10^3$ по температурам, полученные в режиме полного разделения фракций (кривые 1) и в режиме их наложения (кривые 2). Как следует из рис. 5, а, б кривые 2 сдвинуты в область более низких температур, что можно было предположить заранее, поскольку температура понижается в этом опыте сравнительно быстро. На рис. 6 представлена функция ММР, рассчитанная из кривых 2 с учетом перекрывания фракций. Расчет функции ММР по температурам выпадения проводился по формуле Флори с константами b и θ , взятыми из работы [6]: $b^2=550$; $\theta=425^\circ\text{K}$.

Расчет восстановления исходного распределения ПЭНП с $M_v = 140 \cdot 10^3$ по температурам выпадения

Фракция, №	Распределение N-й фракции по последующим, вес. доли					Интенсивность светорассеяния, м.м							*** $\omega_{ист}$	$T, ^\circ\text{C}$	$M_i \cdot 10^3$	$\frac{1}{M_i}$
	ω_N	ω_{N+1}	ω_{N+2}	ω_{N+3}	ω_{N+4}	$I_{общ}$	$I_{ист}^*$	I_N	$I_N^{N+1}**$	I_N^{N+2}	I_N^{N+3}	I_N^{N+4}				
1	0,322	0,324	0,17	0,134	0,05	3	9,3	3,02	3,02	1,58	1,25	0,5	0,089	140	651,6	1,53
2	0,322	0,32	0,254	0,070	0,014	7	12,4	4	4	3,2	0,9	0,25	0,118	137	410,67	2,43
3	0,33	0,49	0,13	0,037		6	1,27	0,42	0,624	0,165	0,047	0,012	0,012	134	281,11	3,55
4	0,65	0,26	0,07	0,02		11,5	9,9	6,43	2,57	0,69	0,198		0,094	128	153,54	6,61
5	0,65	0,26	0,089	0,01		10	9,05	5,87	2,35	0,805	0,009		0,086	122	95,33	10,49
6	0,65	0,324	0,024			9	8,73	5,69	2,83	0,21			0,083	116,5	64,21	15,58
7	0,904	0,089	0,0065			15	12,35	11,17	1,1	0,0803			0,1175	105	35,48	28,19
8	0,904	0,089	0,0065			13	12,9	11,67	1,149	0,084			0,123	94	22	45,4
9	0,904	0,089	0,0065			12,5	12,45	11,27	1,11	0,081			0,1185	83,5	14,6	68,3
10	0,904	0,089	0,0065			11,5	11,4	10,38	1,015				0,1085	73	10,5	95
11	0,904					7	6,63						0,063	62	7,8	130,5

$$I_{ист} = \frac{I_{общ} - \sum I_N^{N+i}}{\omega_N}; \quad ** I_N^{N+i} = \omega_N^{N+i} I_{ист}; \quad *** \omega_{ист} = I_{ист}/I_\infty$$

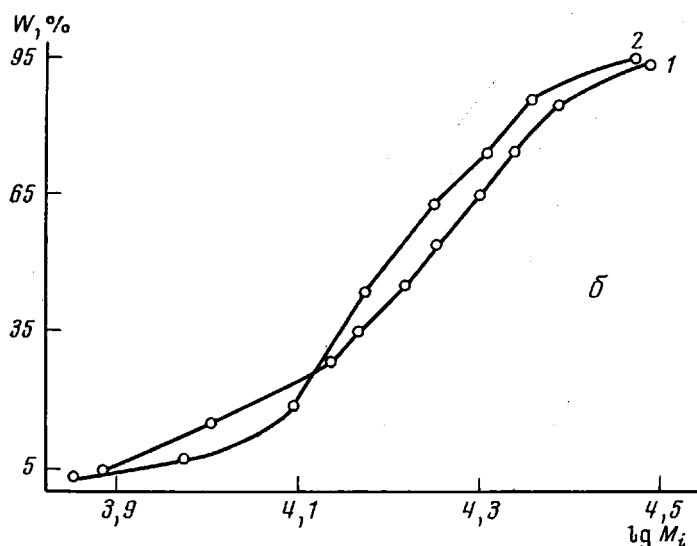
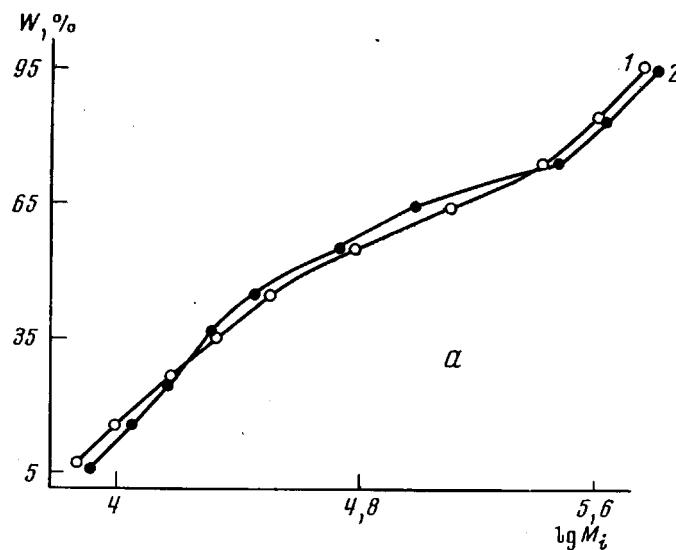


Рис. 6. Интегральные кривые ММР образца ПЭ: *а* – для фракции с $\bar{M}_v=140 \cdot 10^3$; *б* – с $\bar{M}_v=16 \cdot 10^3$, построенные по температурам выпадения со скоростью охлаждения 0,3 (1) и 1 град/мин (2)

Из рассмотрения рис. 6 видно, что функция ММР и средние молекулярные веса для высоко- и низкомолекулярного образцов ПЭНП практически не отличаются от полученных в режиме разделения фракций.

Таким образом, разработанная методика позволяет значительно сократить время проведения температурного фракционирования и восстановить функцию ММР из экспериментально наблюдаемой кривой выпадения с помощью несложного расчета. Следует отметить также, что приведенная система расчета может легко осуществляться с помощью ЭВМ. Это позволит автоматизировать также и систему вычислений функции ММР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Эльдаров, В. М. Гольдберг, Г. В. Панкратова, М. С. Акутин, Д. Я. Топтыгин, Заводск. лаб., 37, 269, 1974.
 2. И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А13, 666, 1971.
 3. В. М. Гольдберг, Э. Г. Эльдаров, М. С. Акутин, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., Б15, 686, 1973.
 4. В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, А. Л. Изюмников, Высокомолек. соед., А13, 977, 1971.
 5. М. С. Акутин, Н. Г. Паверман, В. М. Гольдберг, Д. Я. Топтыгин, И. А. Красоткина, Пласт. массы, 1975, № 11, 68.
 6. Н. Г. Паверман, Диссертация, 1975.
-