

УДК 541.64:536.7

**ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ.
ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ**

Щеголев С. Ю., Кленин В. И., Френкель С. Я.

Для решения термодинамической задачи установления взаимосвязи между экспериментально определяемыми параметрами растворимости полимера и его ММР применена теория фазовых равновесий, разработанная на основе классической модели Флори – Хаггинса. Построена эффективная процедура численного расчета параметров равновесных фаз для смесей полидисперсного полимера с жидкими компонентами. Приведен вывод и оценена точность обобщенного уравнения материального баланса, предложенного для решения теоретических проблем аналитического фракционирования полимеров и сополимеров в реальных разбавленных системах, специфика которых учитывается включением в состав указанного уравнения экспериментально регистрируемых параметров.

Теоретическая физика полимеров существенно обогатилась в последние годы новыми результатами, связанными с установлением глубокой аналогии между статистической теорией полимерных систем и современной флуктуационной теорией критических явлений и фазовых переходов [1, 2]. Указанные результаты, а также и другие современные варианты теории растворов полимеров [3] позволяют, в частности, более отчетливо оценить границы применимости классической теории Флори – Хаггинса [4, 5] и ее значение для физики и физической химии полимеров. Примером могут служить данные по фазовому равновесию в системах полидисперсных полимеров [6, 7] и основанный на них анализ эффектов фракционирования [8], для которых, как отмечено в работе [2], достаточно полное и строгое теоретическое описание возможно пока только в пределах классической теории.

В данной работе теорию Флори – Хаггинса применяли в анализе ряда актуальных проблем аналитического фракционирования полимеров и сополимеров.

Эффективная практическая реализация явления фазового разделения при аналитическом суммирующем фракционировании полимеров [9] и при спектротурбидиметрическом титровании их растворов [10–13] зависит от корректного решения термодинамической задачи. Ее суть заключается [14] в установлении взаимосвязи между экспериментально определяемыми параметрами растворимости и ММР полимера (либо иным показателем его молекулярного состава).

Если принять, что для данной конкретной системы справедливы соотношения, полученные в рамках решеточной модели [4–9], то принципиально такое решение возможно с использованием фундаментального соотношения, построенного на принципе материального баланса и равенства химических потенциалов компонентов двух существующих фаз

$$x = \int_0^{\infty} f(p) (1 + r \exp(-\sigma p))^{-1} dp \quad (1)$$

Здесь x – доля осажденного полимера от его общей концентрации Φ_0 (объемной доли) в системе полимер – низкомолекулярные компоненты; r – отношение мольных объемов полимерного компонента и растворителя;

$f(p)$ – дифференциальная функция распределения полимера по p ; r – отношение объема фазы раствора к объему фазы осадка; σ – разделительный фактор [4].

Однако непосредственное практическое применение соотношения (1) фактически исключено невозможностью эффективной экспериментальной оценки параметров r и σ . При фазовом разделении концентрированных растворов эксперименты весьма затруднены из-за большого времени релаксации систем к термодинамическому равновесию [15]. В разбавленных системах возникают иные трудности, обусловленные тем, что фаза осадка образуется в виде ансамбля частиц коллоидной степени дисперсности [10–12]. Оценка параметра σ требует измерения, например, значений средневесовой ММ полимера в фазе осадка для ряда значений x [9], что создает дополнительные сложности.

Цель дальнейшего анализа – подбор аппроксимации уравнения (1), в которое должны входить величины, более доступные для экспериментальных оценок. Учитывая результаты работы [16], получаем

$$r = \varphi_2/x\varphi_0(1+r^{-1}) = \varphi_2/x\varphi_0(r \gg 1), \quad (2)$$

где φ_2 – объемная доля полимера в фазе осадка, соответствующая правой ветви кривой сосуществования фаз. Объединяя соотношения (1) и (2), приходим к

$$x = \int_0^{\infty} f(p) (1 + \varphi_2 \exp(-\sigma p)/x\varphi_0)^{-1} dp \quad (3)$$

Если уравнение (3) решать итерациями с начальным приближением $x=1$, то следующее приближение соответствует формуле Скотта [17] для растворимости φ_1 (объемной доли полимера в фазе раствора, соответствующей левой ветви кривой сосуществования фаз).

В теории [17], справедливой при $\varphi_1 \ll \varphi_2$ и $p_n^{-1} \ll 1$ (где p_n – среднечисленное значение p), φ_2 и σ зависят только от параметра взаимодействия χ_1 и не зависят от средней ММ полимера и степени его полидисперсности. При этом условии

$$\varphi_2 \exp(-\sigma p) = \varphi_{1m}(p, \chi_1), \quad (4)$$

где φ_{1m} – растворимость монодисперсного полимера. Отсюда по уравнению (3) находим

$$x = \int_0^{\infty} f(p) (1 + \varphi_{1m}(p, \chi_1)/x\varphi_0)^{-1} dp \quad (5)$$

Соотношения (4) и (5) не обусловлены только спецификой модифицированной нами приближенной теории [17], а выполняются для разбавленных систем в общем случае с точностью, достаточной для их практического применения. Сказанное подтверждают приведенные ниже расчеты параметров фазового равновесия, полученные строгими численными методами. Вычисление φ_{1m} выполняли по работе [18] с учетом модификаций, позволяющих рассчитывать φ_{1m} при заданных χ_1 . Расчет фазовых соотношений для систем полидисперсных полимеров связан с применением специальных численных процедур [19, 20]. В нашем варианте с учетом соотношений, приведенных в работе [21], задача определения параметров равновесных фаз для смеси полидисперсного полимера с однокомпонентным или смешанным растворителем (в приближении единой жидкости [22]) сводится к решению системы двух трансцендентных уравнений

$$\frac{1}{\varphi_1} \left[1 - \frac{1}{2} \varphi_1 (\beta + 1) \right] \ln \frac{1 - \varphi_1 \beta}{1 - \varphi_1} + \beta - 1 + \frac{1}{2} \sigma (\beta + 1) - \delta = 0 \quad (6)$$

$$x - I(r, \sigma) = 0 \quad (7)$$

относительно r и σ при заданных φ_0 и x . Функция $I(r, \sigma)$ по виду совпа-

дает с правой частью равенства (1),

$$\varphi_1 = [1 - I(r, \sigma)] \varphi_0 (1 + r^{-1}) \quad (8)$$

$$\beta = I(r, \sigma) r / [1 - I(r, \sigma)] \quad (9)$$

$$\delta = \beta / p_{n2} - 1 / p_{n1} \quad (10)$$

$$p_{n1} = [1 - I(r, \sigma)] \left/ \int_0^{\infty} f(p) (1 + r^{-1} \exp(\sigma p)) p^{-1} dp \right. \quad (11)$$

$$p_{n2} = I(r, \sigma) \left/ \int_0^{\infty} f(p) (1 + r \exp(-\sigma p)) p^{-1} dp \right. \quad (12)$$

Определение полного набора параметров фазового равновесия завершается вычислением φ_2 и χ_1 по

$$\varphi_2 = \beta \varphi_1 \quad (13)$$

$$\chi_1 = [\sigma + \varphi_1 (\beta - 1 - \delta)] / \varphi_1 (\beta - 1) [2 - \varphi_1 (\beta + 1)] \quad (14)$$

Решение системы уравнений (6) и (7) обеспечивается равенством

$$F(r, \sigma) = \{[F_1(r, \sigma)]^2 + [F_2(r, \sigma)]^2\}^{1/2} = 0, \quad (15)$$

где

$$F_1(r, \sigma) = F_3(r, \sigma) / F_3'(r, \sigma) \varphi_1 \quad (16)$$

$$F_2(r, \sigma) = 1 - I(r, \sigma) / x \quad (17)$$

Функция $F_3(r, \sigma)$ по виду совпадает с левой частью уравнения (6), $F_3'(r, \sigma)$ — производная этой функции по φ_1 . Таким образом, рассматриваемая задача приводится к минимизации по переменным r и σ характеристического функционала $F(r, \sigma)$, соответствующего (по крайней мере, по порядку величины) среднеквадратической относительной суммарной погрешности расчетных значений $I(r, \sigma)$ и φ_1 . Использовали эффективную поисковую процедуру [23], описанную в виде стандартной фортрановской программы [24]. Начальное приближение для r оценивали по формуле (2). При этом φ_2 и σ определяли по данным работы [17].

Расчеты проводили на примере систем с Г распределением

$$f(p) = \xi^{\mu+1} p^\mu \exp(-\xi p) / \Gamma(\mu+1), \quad (18)$$

где ξ и μ — независимые параметры, $\Gamma(y)$ — гамма-функция. Вычисление несобственных интегралов (1), (3), (5), (11), (12) для $f(p)$ вида (18) с достаточно высокой точностью может быть сведено к расчету определенных интегралов в конечных пределах, не содержащих особенностей подынтегральной функции. При увеличении показателя степени при ξ и p , а также аргумента функции $\Gamma(y)$ на единицу, выражение (18) сводится к распределению Шульца, имеющему четкое химико-кинетическое обоснование [14]. Мы предпочли использовать функцию $f(p)$ вида (18), охватывающую широкий интервал значений $1 < p_w / p_n < \infty$ (p_w — средневесовое значение p), поскольку диапазон применимости распределения Шульца принципиально ограничен условием $p_w / p_n \leq 2$. Полагаем, что вариации вида функции $f(p)$ в сущности не изменят основные выводы работы.

Примеры полученных нами построений, относящихся к важнейшим термодинамическим характеристикам многокомпонентных полимерных систем [6–8, 19, 20], приведены на рис. 1 и 2. Для определенности был выбран диапазон значений φ_0 , типичный для опытов по турбидиметрическому титрованию полимерных растворов [9].

Рис. 1 показывает, что при достаточно малых φ_0 эффект полидисперсности оказывается на расположении и форме главным образом левой ветви кривой сосуществования фаз. Указанный результат согласуется с предсказаниями приближенной теории [17].

По данным рис. 2 даже для существенно разбавленных систем

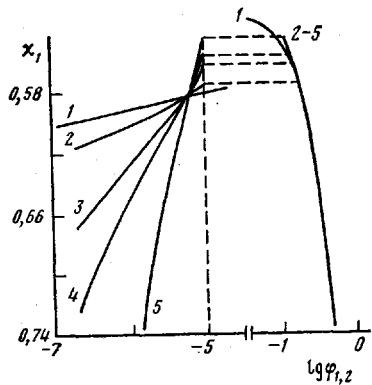


Рис. 1

Рис. 1. Кривые сосуществования фаз для систем моно- (1) и полидисперсных (2–5) полимеров при $p_w=1000$, $\phi_0=10^{-5}$ и $p_w/p_n=1$ (1); 1,05 (2); 1,25 (3); 1,5 (4) и 10 (5). Вертикальная штриховая линия соответствует ϕ_0 , горизонтальные – нижним границам кривых сосуществования по x_1 (приняты соответствующими $x=0,01$)

Рис. 2. Функция $f_2(p)$ на этапах модельного суммирующего фракционирования полимера с $p_w=1000$, $p_w/p_n=2$ для систем с $\phi_0=10^{-4}$ (сплошные линии) и 10^{-6} (штриховые линии). $x=15$ (1), 45 (2), 75% (3) и $x \rightarrow 100\%$ (4)

($\phi_0 \sim 10^{-6} - 10^{-4}$) при $x < 50\%$ подынтегральная функция (1) (обозначенная далее как $f_2(p)$) по характеру весьма далека от идеальной (в смысле работ [9, 21]), хотя параметр r и принимает при этом довольно большие значения ($10^4 - 10^6$). Следовательно, указанные данные не подтверждают традиционных представлений [9] о способах повышения эффективности классических методов фракционирования (подробнее см. в работе [8]).

Точность основных соотношений (4) и (5) развиваемого нами метода решения термодинамической задачи характеризуют данные, приведенные на рис. 3–5.

По результатам расчета значений x на основе аппроксимационной формулы (5) может быть оценена левая ветвь кривой сосуществования фаз по соотношению

$$\varphi_1 = (1-x)\phi_0 \quad (r \gg 1), \quad (19)$$

являющемуся следствием формулы (8).

Очевидно (рис. 2), что при заданном χ_1 точность соотношения (4) имеет существенное значение лишь в ограниченном интервале значений p , в котором справедливы неравенства $0 \leq f'_2(p) \leq f_2(p)$ (где $f'_2(p)$ – подынтегральная функция (5)). Вне указанного интервала p пренебрежимо мал вклад слагаемых в формуле (5), содержащих функцию φ_{1m} , в величину x и соответственно в растворимость φ_1 . Поэтому целесообразно оценивать точность соотношения (4) сравнением результатов расчета функций $f_2(p)$ и $f'_2(p)$ (рис. 3). Во всем исследованном диапазоне $1,05 \leq p_w/p_n \leq 10$ максимальное различие значений $f_2(p)$ и $f'_2(p)$ при фиксированных p (приходящееся на область малых значений функций) составляет $\sim 30\%$.

Погрешность аппроксимации (4) охватывает интервал значений p , протяженность которого в среднем не превышает половины всей ширины области определения функций $f_2(p)$ и $f'_2(p)$. Поэтому максимальное расхождение в значениях растворимости полимера φ_1 (при фиксированных χ_1), определенных строгим (по формулам (6)–(17)) и приближенным (по формулам (5) и (19)) методами, составляет уже только $\sim 20\%$ (в области малых значений φ_1 (рис. 4)).

В итоге для кривой осаждений полимера x от χ_1 , являющейся одной из наиболее важных характеристик полимерной системы с точки зрения методов аналитического фракционирования [9], максимальная абсолютная погрешность значений x , полученных по формуле (5), составляет $\sim 0,01 - 0,02$ и соответствует интервалу значений $x \approx 0,5$ (рис. 5). В относительных единицах максимум погрешности, приходящийся на область $x \approx 0$, составляет $\sim 10\%$.

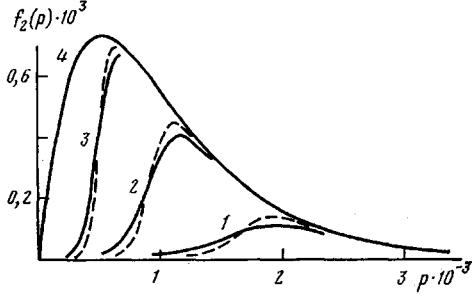


Рис. 2

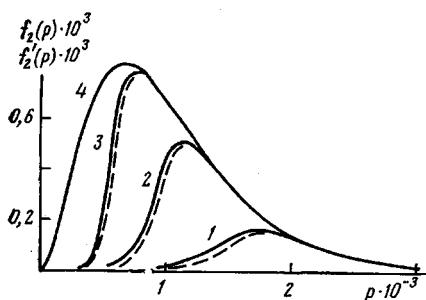


Рис. 3

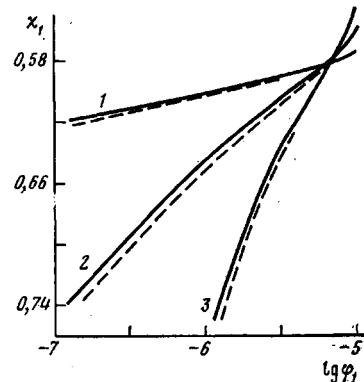


Рис. 4

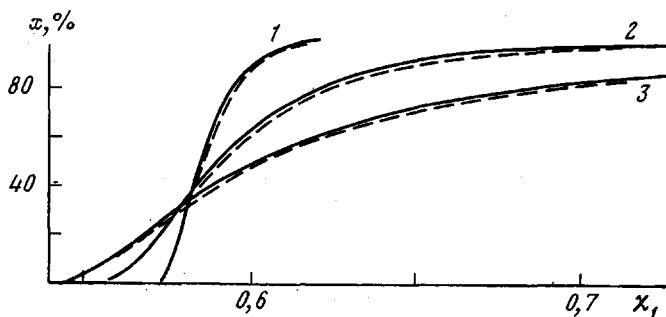


Рис. 5

Рис. 3. Сравнение функций $f_2'(p)$ (сплошные линии) и $f_2(p)$ (штриховые линии) для системы с $p_w=1000$, $p_w/p_n=1,5$ и $\varphi_0=10^{-5}$; $\chi_1=0,57$; $x=15$ и $16,2$ (1), $0,588$; $x=45$ и $47,2\%$ (2), $0,616$; $x=75$ и 77% (3) и $x=100\%$ (4). Значения x получены строгим и аппроксимационным методами

Рис. 4. Сравнение кривых растворимости полидисперсных полимеров, рассчитанных приближенным (сплошные линии) и строгим (штриховые линии) численными методами для систем с $p_w=1000$ и $\varphi_0=10^{-5}$ при $p_w/p_n=1,05$ (1), $1,5$ (2) и 10 (3)

Рис. 5. Сравнение кривых осаждения для модельных систем полидисперсных полимеров, построенных по уравнению (5) (сплошные линии) и по строгому численному методу при $p_w=1000$ и $\varphi_0=10^{-5}$ (штриховые). Значения $p_w/p_n=1,05$ (1), $1,5$ (2) и 10 (3)

На основании приведенных выше результатов, уравнение (5) можно обобщить и на реальные системы полимер — низкомолекулярные компоненты. В условиях, достаточно удаленных от критических, принимаем [12, 25]

$$x = \int_0^\infty f(M) (1 + \varphi(M)/x\varphi_0)^{-1} dM, \quad (20)$$

где $f(M)$ — дифференциальная функция ММР; M — ММ полимерного компонента; $\varphi(M)$ — калибровочная функция растворимости образцов монодисперсного полимера, доступная для измерения в опытах по турбидиметрическому [9] и спектротурбидиметрическому [10—13] титрованию. В соответствии с дифференциальной формой уравнения (20) для растворимости $\varphi_1(M, dM)$ компонентов полидисперсного полимера с ММ в интервале $M-(M+dM)$ получаем

$$\varphi_1(M, dM) = f_1(M) dM \varphi_0 = \frac{f(M) dM}{\varphi(M)/\varphi_0 + x} \varphi(M), \quad (21)$$

где $f_1(M)$ — функция распределения полимера по M в фазе раствора. Формула (21) может служить альтернативой принципу независимого фазового

поведения полимерных компонентов, до сих пор используемому при традиционном турбидиметрическом титровании [9] несмотря на то, что вопрос о его целесообразности является предметом дискуссии [26].

Обобщенное уравнение материального баланса (20), представляющее собой интегральное уравнение Фредгольма первого рода относительно функции $f(M)$, создает основу для принципиально строгого решения обратной задачи восстановления ММР по результатам аналитического суммирующего фракционирования полимеров [9] или спектротурбидиметрического титрования их растворов [12, 13, 27]. Применением в выражениях (20) и (21) эмпирической калибровки растворимости $\phi(M)$, зависящей от температуры или от объемной доли γ , добавляемого к системе осадителя (в последнем случае ϕ_0 заменяется на $\phi_0(1-\gamma)$), автоматически учитывается специфика конкретной системы во многих дискуссионных [15] аспектах. Для смесей двух полимергомологов с жидкими компонентами, которые являются простыми, но вместе с тем весьма информативными объектами для анализа эффектов полидисперсности [6, 7, 19], расчет по формулам (20) и (21) хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [26].

При условии пренебрежимой малости эффекта термодинамической несовместимости компонентов химически неоднородного полимера соотношения (20) и (21) можно применять для анализа процессов фракционирования также и по химической структуре макромолекул независимо от типа фазового разделения (жидкость — жидкость, жидкость — гель [9], жидкость — кристалл). При этом параметр M в выражениях (20) и (21) заменяется соответствующим показателем структурной (химической) неоднородности полимера.

Таким образом, введенные нами аппроксимации (4) и (5) оказываются достаточными для установления общих соотношений (20) и (21), зависящих только от экспериментально регистрируемых параметров конкретных систем и потому не отягощенных в итоге какими-либо модельными представлениями.

ЛИТЕРАТУРА

- Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 3, с. 353.
- Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, 368 с.
- Casassa F. J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1976, № 54, p. 53.
- Flory P. J. Principles of polymer chemistry. N. Y.: Ithaca, 1953. 672 p.
- Huggins M. L. Physical chemistry of high polymers. N. Y.: Wiley, 1958. 175 p.
- Köningsveld R. Adv. Colloid and Interface Sci., 1968, v. 2, № 2, p. 151.
- Köningsveld R. Disc. Faraday Soc., 1970, № 49, p. 144.
- Köningsveld R., Staverman A. J. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 2, p. 367, 383.
- Фракционирование полимеров/Под ред. Канкова М. М.: Мир, 1971. 444 с.
- Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1919.
- Klenin V. I., Shchygolev S. Yu. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, № 42, p. 965.
- Щеголев С. Ю. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 24 с.
- Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г. В кн.: Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физико-хим. механике. Ташкент, 1983, ч. IV, с. 14.
- Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965. 267 с.
- Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 283.
- Sayre E. V. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 2, p. 175.
- Scott R. L. J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 5, p. 178.
- Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2149.
- Köningsveld R., Staverman A. J. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 2, p. 305.
- Шишов А. К., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 667.
- Flory P. J. J. Chem. Phys., 1944, v. 12, № 11, p. 425.
- Scott R. L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 268.
- Nelder J. A., Mead R. Computer J., 1965, v. 7, № 4, p. 308.
- Химмельбаум Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975, с. 163, 498.
- Shchygolev S. Yu., Klenin V. I., Frenkel S. Ya. Acta Polymerica, 1983, B. 34, N. 4, S. 237.
- Cornet C. F. Polymer, 1968, v. 9, № 1, p. 7.

27. Щеголев С. Ю., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И., Френкель С. Я. В кн.: Тез. докл. Все-союз. конф. «Математические методы для исследования полимеров». Пущино: НЦБИ АН СССР, 1983, с. 70.

Институт биохимии и физиологии
растений и микроорганизмов АН СССР

Поступила в редакцию
12.X.1983

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

**THEORY OF PHASE EQUILIBRIA IN MULTICOMPONENT SYSTEMS:
PROBLEMS OF ANALYTICAL FRACTIONATION**

Shchegolev S. Yu., Klenin V. I., Frenkel' S. Ya.

S u m m a r y

The theory of phase equilibria based on classical Flory-Huggins model is applied to the thermodynamic problem of derivation of the correlation between experimentally determined parameters of solubility of a polymer and its MMD. The effective procedure of numerical calculation of parameters of equilibrium phases for mixtures of polymolecular polymers with liquid components is proposed. The general equation of mass balance is derived for analytical fractionation of polymers and copolymers in particular dilute systems the specifics of which is taken into account by inclusion of experimentally registered parameters. The accuracy of this equation is evaluated.