

12. Шейн С. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 3, с. 256.
 13. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Устюкачкинцев А. И., Глебычев Б. С., Якобсон Б. В., Коган А. С., Лепилин В. Я., Мисюрев В. И. А. с. 627141 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1978, № 37.
 14. Сергеев В. А., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 309.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
28.II.1984

УДК 541(64+24)

ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ КОМПОЗИЦИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРА ПО ДАННЫМ ПЕРЕКРЕСТНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Литманович А. А.

Фракционирование сополимеров методами, основанными на распределении макромолекул между двумя фазами, отличается от фракционирования гомополимеров тем, что свободная энергия перехода макромолекулы из фазы в фазу зависит не только от длины цепи, но и от ее состава. Это, с одной стороны, приводит к тому, что эффективность фракционирования сополимеров по ММ в чувствительной к составу макромолекул системе растворитель — осадитель ниже, чем для гомополимеров, и, с другой стороны, не позволяет построить по данным фракционирования функцию распределения исходного образца сополимера по длине цепи и составу, используя зависимости «исправленный кумулятивный вес фракции — средняя длина цепи (или средний состав фракции)» [1—3]. Эффективность фракционирования можно повысить, используя перекрестное фракционирование, т. е. подвергая фракции, выделенные в одной системе растворитель — осадитель, повторному разделению в другой системе. Такой способ фракционирования предложен в работе [4], а в работе [3] методом машинного эксперимента показано, что, действительно, некоторые из выделяемых на втором этапе фракций довольно однородны по ММ и составу.

В настоящей работе предложена схема расчета функции распределения исходного образца сополимера по ММ и составу (функции композиционно-молекулярной неоднородности (**ФКМН**) по данным перекрестного фракционирования.

Рассмотрим процесс фракционирования бинарного сополимера, макромолекулы которого состоят из звеньев двух типов А и В, распределенных по цепи статистически. Пусть фракционирование осуществляется путем распределения макромолекул между двумя фазами I и II. Для определенности будем считать, что фаза I — разбавленный раствор, а фаза II — осадок, т. е. что фракционирование ведется методом дробного осаждения.

Пусть исходный образец сополимера характеризуется ФКМН $w(a, b)$, нормированной к единице; a и b — число звеньев А и В в макромолекуле. Использование a и b в качестве координат ФКМН удобнее, чем степени полимеризации p и состава s_A , к которым можно перейти по очевидным соотношениям

$$\begin{cases} p = a + b \\ s_A = a/p \end{cases} \quad (1)$$

Для свободной энергии перехода макромолекулы из фазы I в фазу II $\Delta G^{I, II}(a, b)$ примем обычное аддитивное приближение [3]

$$\Delta G^{I, II}(a, b) = a \Delta G_A^{I, II} + b \Delta G_B^{I, II}, \quad (2)$$

где $\Delta G_A^{I, II}$ и $\Delta G_B^{I, II}$ — инкременты соответствующих звеньев.

Введем переменную

$$u = -\frac{\Delta G_A^{I,II}}{RT}a - \frac{\Delta G_B^{I,II}}{RT}b \quad (3)$$

и функцию распределения исходного образца сополимера по этой переменной

$$\begin{aligned} f(u) &= \int w(a, b) \\ &- \frac{\Delta G_A^{I,II}}{RT}a - \frac{\Delta G_B^{I,II}}{RT}b = u \end{aligned} \quad (4)$$

Смысл такого введения заключается в том, что все макромолекулы с разными a и b , но с одинаковым значением u распределяются между фазами I и II одинаково, поскольку

$$\frac{\phi''(a, b)}{\phi'(a, b)} \sim e^u, \quad (5)$$

где ϕ'' и ϕ' – объемные доли макромолекул (a, b) в соответствующих фазах. Иными словами, фракционирование в системе I–II осуществляется по величине u , которую, следовательно, можно назвать естественной координатой фракционирования.

Теоретическим пределом эффективности фракционирования в системе I–II является, очевидно, фракция, монодисперсная по u . Однако, по определению, такая фракция будет тем не менее неоднородна по a и b (см. уравнение (3)), а следовательно, и по r и s_A , причем эффективности фракционирования по двум последним величинам антибаты: чем больше различаются между собой $\Delta G_A^{I,II}$ и $\Delta G_B^{I,II}$, чем эффективнее разделение по составу, чем меньше разница в инкрементах, тем эффективнее разделение по степени полимеризации. Эти рассуждения справедливы и в том случае, если не выполняется аддитивное приближение. Обозначая естественную координату фракционирования в общем случае как $Z(a, b)$, несложно показать, что эффективность фракционирования по r и s_A зависит от соотношения частных производных $\partial z / \partial a$ и $\partial z / \partial b$ таким же образом, как от инкрементов звеньев A и B в случае аддитивного приближения.

При перекрестном фракционировании выделяемые в системе I–II фракции дополнительно разделяют в другой системе III–IV с естественной координатой

$$v = -\frac{\Delta G_A^{III, IV}}{RT}a - \frac{\Delta G_B^{III, IV}}{RT}b \quad (6)$$

Теперь уже фракция, монодисперсная по u и по v , будет также монодисперсной и по a и b , если отличен от нуля определитель

$$\begin{vmatrix} \Delta G_A^{I, II} & \Delta G_B^{I, II} \\ \Delta G_A^{III, IV} & \Delta G_B^{III, IV} \end{vmatrix} \neq 0 \quad (7)$$

Уравнения (3) и (6) определяют преобразование системы координат a, b в естественную систему координат перекрестного фракционирования u, v , в которой ФКМН исходного образца сополимера запишется в виде

$$w^*(u, v) = w(a = C_1u + C_2v, b = D_1u + D_2v), \quad (8)$$

где коэффициенты C_i и D_i тривиально получаются решением системы уравнений (3) и (6).

Рассмотрим теперь процесс перекрестного фракционирования в естественных координатах. Пусть исходный образец сополимера разделен на N фракций в системе I–II и каждая из них разделена на L фракций в системе III–IV. Набор экспериментальных данных для выделенных $N \cdot L$

фракций представим в виде

$$\{m_{nl}, Ma_{nl}, Mb_{nl}\}, \quad (9)$$

где $1 \leq n \leq N$; $1 \leq l \leq L$; m_{nl} — массовая доля фракции; $\sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L m_{nl} = 1$; Ma_{nl}

и Mb_{nl} — среднечисленные значения (математические ожидания) a и b для фракции nl . Математические ожидания u и v для фракции nl получаются при подстановке Ma_{nl} и Mb_{nl} в уравнения (3) и (6)

$$Mu_{nl} = -\frac{\Delta G_A^{I,II}}{RT} Ma_{nl} - \frac{\Delta G_B^{I,II}}{RT} Mb_{nl} \quad (3a)$$

$$Mv_{nl} = -\frac{\Delta G_A^{III,IV}}{RT} Ma_{nl} - \frac{\Delta G_B^{III,IV}}{RT} Mb_{nl} \quad (6a)$$

Уравнения, описывающие изменение ФКМН сополимера при фракционировании, даны в работе [3]. Их можно легко преобразовать для ФКМН в естественных координатах и получить для фракции, выделяемой на n -м шаге в системе I-II

$$w_n^E(u, v) = w^E(u, v) e^{u-\alpha_n} \prod_{i=1}^n (1+e^{u-\alpha_i})^{-1}, \quad (10)$$

где α_n — коэффициент, нормирующий n -ю фракцию к ее массовой доле

$$\int \int w_n^E(u, v) du dv = m_n = \sum_{l=1}^L m_{nl} \quad (11)$$

Для фракции, выделяемой на l -м шаге в системе III-IV из фракции (10) получаем

$$w_{nl}^E(u, v) = w_n^E(u, v) e^{v-\beta_{nl}} \prod_{j=1}^l (1+e^{v-\beta_{nj}})^{-1}, \quad (12)$$

где β_{nl} — коэффициент, нормирующий nl -ю фракцию к ее массовой доле m_{nl} . Подставляя уравнение (10) в уравнение (12), окончательно получаем для фракции nl

$$w_{nl}^E(u, v) = w^E(u, v) e^{u-\alpha_n} \prod_{i=1}^n (1+e^{u-\alpha_i})^{-1} e^{v-\beta_{nl}} \prod_{j=1}^l (1+e^{v-\beta_{nj}})^{-1}. \quad (13)$$

При анализе уравнения (13) видно, что основная масса nl -й фракции сосредоточена в параллелограмме Ω_{nl} : $\{\alpha_n \leq u \leq \alpha_{n-1}, \beta_{nl} \leq v \leq \beta_{nl-1}\}$, т. е. $w_{nl}^E(u, v)$ можно приближенно представить в виде

$$w_{nl}^E(u, v) = \begin{cases} w^E(u, v), & \text{если } u, v \in \Omega_{nl} \\ 0, & \text{если } u, v \notin \Omega_{nl} \end{cases} \quad (14)$$

Таким образом, введение системы естественных координат позволяет наглядно продемонстрировать главное преимущество метода перекрестного фракционирования — принципиальную возможность получения относительно однородных фракций. Кроме того, в естественных координатах можно применять обычный способ построения функций распределения с использованием кумулятивных зависимостей. В самом деле, подобно тому как при фракционировании гомополимеров очередьность перехода макромолекулы из фазы I в фазу II определяется степенью полимеризации, в случае сополимеров ту же роль выполняет естественная координата u . Поэтому функция

$$F(Mu_n) = \sum_{i=1}^n m_i - \frac{1}{2} m_n \quad (15)$$

является приближением интегральной функции распределения исходного образца сополимера по u , точность которого сравнима с точностью построения функции ММР в координатах «исправленный кумулятивный вес фракции — средняя ММ фракции».

Аналогичное построение по данным разделения n -й фракции в системе III—IV дает интегральное распределение этой фракции по v

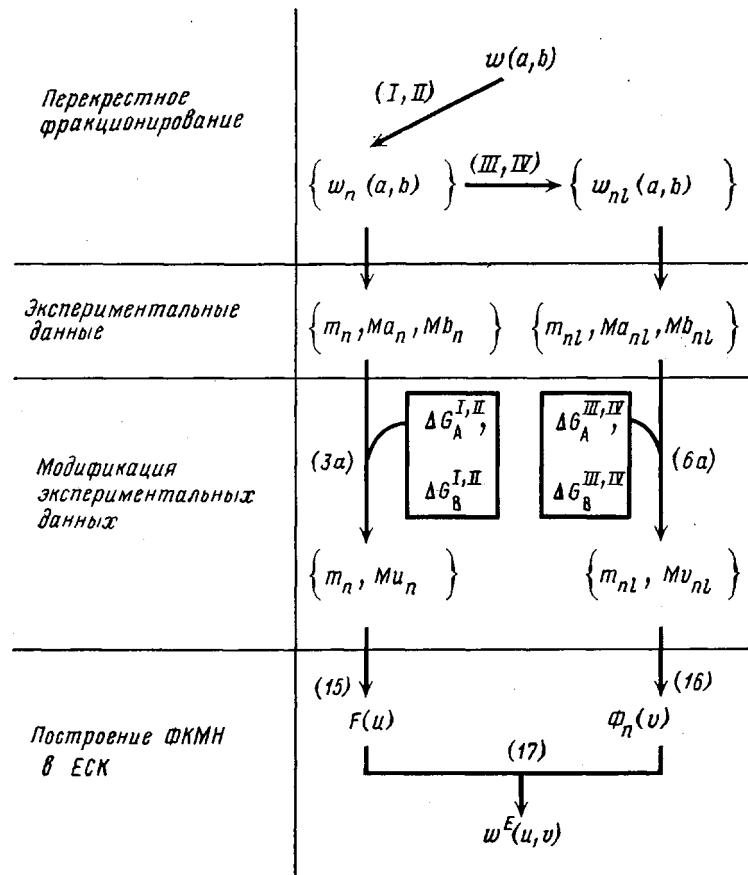
$$\Phi_n(Mv_{nl}) = \sum_{j=1} m_{nj} - \frac{1}{2} m_{nl} \quad (16)$$

Теперь можно записать искомую ФКМН в естественных координатах, используя известную формулу для условной вероятности

$$w^E(u, v) = \frac{dF}{du} \cdot \frac{d\Phi_u}{dv}, \quad (17)$$

где первый сомножитель получается дифференцированием кривой в координатах уравнения (15), а второй — интерполяцией зависимости от Mu_n тангенса угла наклона кривой в координатах уравнения (16).

Общая схема реконструкции ФКМН в естественной системе координат ЕСК приведена ниже.



Инкременты свободной энергии, необходимые для модификации экспериментальных данных, могут быть определены обычными методами [2] при исследовании фракционирования гомополимеров А и В по ММ в системах I-II и III-IV.

Как известно, кумулятивное построение дает более узкую, чем в действительности, функцию распределения, поэтому использование уравнений (15) и (16) приводит к «двойному» сужению реконструированной $w^E(u, v)$ по сравнению с истинной. В то же время уравнение (17) не учитывает неоднородности фракции, выделенной в системе I-II, по u , что, очевидно, приводит к расширению $w^E(u, v)$. Иными словами, использован-

ные приближения привносят частично компенсирующие друг друга ошибки. Количественно вопрос о точности реконструкции по предлагаемой схеме может быть решен путем постановки соответствующих машинных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schulz G. V. Z. Phys. Chem., 1940, B. 47, № 1, S. 155.
2. Polymer fractionation/Ed. by Cantow M. J. R. N. Y.—L.: Acad. Press, 1967.
3. Литманович А. Д. В кн.: Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971, с. 321.
4. Rosenthal A. J., White B. B. Ind. Engng. Chem., 1952, v. 44, № 11, p. 2693.

Московский автомобильно-дорожный
институт

Поступила в редакцию
12.III.1984

УДК 541.64:532.77

ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИАКРИЛАМИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАМИНАРНОГО ПОТОКА

**Колнибоготчук Н. К., Любина С. Я., Солонина Н. А.,
Курляндкина В. И., Молотков В. А., Кленин В. И.,
Кленин С. И.**

Водные растворы полиакриламида (ПАА) приобретают все большее значение как флокулянты и добавки, снижающие гидродинамическое сопротивление в турбулентном потоке. Представляется важным изучение изменения их свойств во времени в условиях гидродинамического поля.

Ранее нами обнаружено возникновение частиц коллоидной степени дисперсности в водных растворах ПАА, подвергнутых воздействию турбулентного потока [1]. Учитывая сложность и неопределенность его условий целесообразно исследовать влияние ламинарного потока на структуру водных растворов ПАА. Цель настоящей работы — выяснение принципиальной возможности формирования частиц новой фазы в водных растворах ПАА в ламинарном потоке. Экспериментально установлено фазовое разделение в условиях этого потока для растворов ПВС [2], ПС [3—5], ПЭО [4].

В работе использовали образцы промышленного производства: гомополимер акриламида с $[\eta]=11$ дL/g и $MM=4 \cdot 10^6$ (ПАА-1), катионный сополимер на основе акриламида $[\eta]=9$ дL/g (ПАА-2); гомополимеры акриламида с разветвленной структурой, синтезированные в ИВС АН СССР с $[\eta]=20$ дL/g и $MM=4 \cdot 10^7$ (ПАА-3), а также с $[\eta]=18$ дL/g и $MM=3 \cdot 10^7$ (ПАА-4).

Водные растворы готовили при комнатной температуре медленным перемешиванием магнитной мешалкой. Ламинарный поток создавали в вискозиметре постоянного напряжения [6] и в динамооптизметре [7]. Измерение величины ДЛП растворов проводили в универсальном динамооптизметре с рабочей длиной 8,08 см и зазором 0,06 см в области ламинарного потока. Параметры частиц новой фазы определяли методом спектра мутности на ФЭК-56.

Исследование водных растворов ПАА методом динамического ДЛП показало, что они обладают положительным по знаку двойным лучепреломлением Δn . Собственная анизотропия молекул ПАА мала, и наблюдаемая величина Δn в значительной степени обусловлена анизотропией макроформы макромолекул [7].

При измерении ДЛП в области градиентов скорости $0 < \dot{\gamma} < 1500$ с⁻¹ водные растворы линейных и разветвленных ПАА с $MM > 2 \cdot 10^6$ проявляют аномалии реооптических свойств: гистерезис зависимости Δn от $\dot{\gamma}$ (рис. 1), уменьшение вязкости раствора и появление опалесценции. Это свидетельствует о формировании частиц новой фазы под действием сдвига. Аномалии ДЛП, связанные со структурообразованием в растворах поливинилового спирта в статических условиях, наблюдали в работах [2, 8].

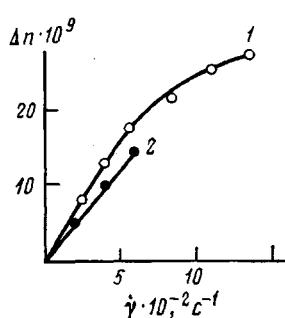


Рис. 1. Градиентная зависимость Δn для водного раствора ПАА-4 ($c=0,075$ г/дл): 1 и 2 — последовательные измерения одного и того же раствора