

происходит по механизму гомополимеризации комплекса, образованного сомономерами, вследствие чего образуются альтернативные сополимеры, в том числе и при избытке одного из реагентов в исходной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каприелова Г. В., Умарова И. К., Джалилов А. Т., Максумова А. С. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1983, т. 26, № 8, с. 978.
2. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 183 с.
3. Спирин Ю. Л., Яцими尔斯кая Т. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 755.

Ташкентский политехнический
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
5.VIII.1985

УДК 541.64:532.77

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Ронова И. А., Гладкова Е. А., Дубровина Л. В.,
Павлова С.-С. А.

В настоящей работе рассмотрено разделение полимера на фракции распределением его между двумя несмешивающимися жидкостями. При обработке данных фракционирования (получение кривой ММР) часто возникает вопрос о ширине фракций. При построении интегральной кривой ММР обычно делается предположение, что фракции перекрываются не более чем на половину, т. е. интегральный вес фракции W_i составит

$$\sum_{i=1}^{n-1} \rho_i + 0,5\rho_i, \text{ где } \rho_i - \text{вес фракции, полученный при фракционировании.}$$

В реальных же условиях перекрывание фракций зависит от селективности фракционирования. Для большего приближения условий построения кривых ММР к реальным необходимо знать ММР внутри фракции. Поэтому была поставлена задача модельного (на ЭВМ) фракционирования, которое позволило бы (исходя из измеренных в ходе обычного фракционирования исходного объема растворителя V_0 , веса образца, объема добавленного для получения данной фракции осадителя V_{oc} , ρ , $\bar{M}_n(\bar{X}_n)$ фракции и $\bar{M}_w(\bar{X}_n)$ исходного образца полимера) найти распределение внутри фракции и $\bar{M}_n(\bar{X}_n)$ фракции.

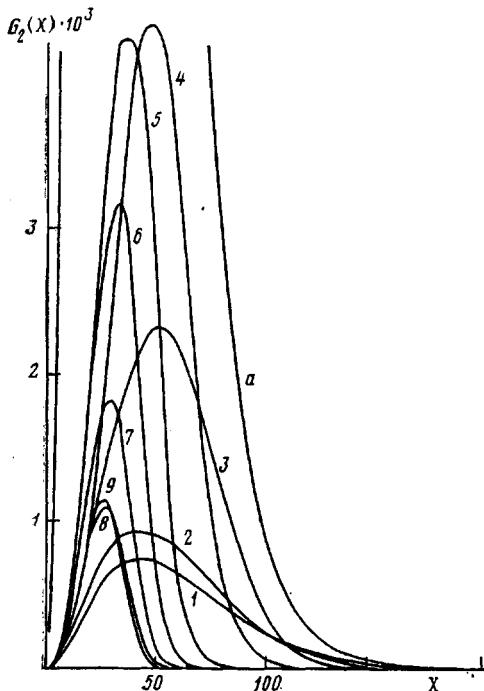
Попытки построения математической модели фракционирования дробным осаждением осуществлялись неоднократно [1]. В работе [2] была предложена модель, основанная на теории растворов Флори – Хаггинса. Однако известные методы страдали рядом недостатков. С 1968 г. это направление усиленно разрабатывалось Камиде с сотр. [3, 4]. Созданная ими модель оказалась удачной и позволила исследовать влияние начальных условий фракционирования на форму и полидисперсность фракций. Этой моделью мы воспользовались в нашей работе.

Для ЭВМ БЭСМ-6 на языке FORTRAN составлена программа, в значительной степени повторяющая методику Камиде. Из известного исходного распределения $G_0(X)$, начального объема системы $V_0 = V_p + V_{oc}$, соотношения объемов фаз $R = V(1)/V(2)$ ($V(1)$ – объем фазы раствора, $V(2)$ – объем фазы осадка), ρ , первого приближения для $\bar{X}_n - \bar{X}_{na}$ вычисляли ММР каждой фазы $G_1(X)$ и $G_2(X)$, а из них $\bar{X}_{nc}(1)$, $\bar{X}_{wc}(1)$, $\bar{X}_{nc}(2)$, $\bar{X}_{wc}(2)$ и критерии сходимости $E_1 = |\bar{X}_{na}(2) - \bar{X}_{nc}(2)|/\bar{X}_{na}(2)$, $E_2 = |\sum G_2(X) - \rho|/\rho$, $E_3 = |\bar{X}_{wc} - \bar{X}_{na}(2)|/\bar{X}_{wc}$ и функционал $W_i = \sum G_2(X) - \rho$. Если критерии E_1 , E_2 и E_3 будут меньше некоторой наперед заданной величины (оценки), можно считать, что $\bar{X}_n(2)$ найдено с точностью до этой оценки. Поскольку в экспериментальных условиях трудно достигнуть состояния полного равновесия фаз полимера

мер — раствор, объем фазы осадка $V(2)$ для каждой фракции выступал в качестве неизвестного, \bar{X}_{ws} — как первое приближение для $\bar{X}_{na}(2)$; общий объем системы V_0 для каждой фракции равнялся $V_0 = V_p + \sum_{k=1}^i V_{0ck} - \sum_{k=1}^{i-1} V_k(2)$. Расчет проводили по

следующей схеме: $V(2)$ изменяли от 0,5 до 20,0 с шагом 0,5. Для каждого значения $V(2)$ вычисляли значение R и, меняя $\bar{X}_{na}(2)$ от \bar{X}_{ws} через небольшой интервал, определяли, в каком месте функционал $W_1(\bar{X}_{na}(2))$ менял знак; находили краевые значения $\bar{X}_{na}(2)$ и их полусумму, для которой с тем же значением R вычисляли значение $\bar{X}_{nc}(2)$, и затем определяли, удовлетворяет ли оценке величина E_1 . Если нет, расчет повторяли для нового значения $\bar{X}_{na}'(2) = (\bar{X}_{na}(2) + \bar{X}_{nc}(2))/2$. Если новый полученный результат удовлетворял оценке, то вычисляли критерий сходимости E_3 и запоминали величины $\sum G_2(X)$, R , $\bar{X}_{na}(2)$, $\bar{X}_{nc}(2)$. Расчет повторяли для следующих значений $V(2)$. По окончании расчета для всех значений $V(2)$ вычисляли функционал $E_2(V(2)_i)$ и определяли, имеет ли этот функционал минимум. Если нет, проверяли, удовлетворяет ли оценке для E_3 последнее значение $\bar{X}_{ws}(2)(V(2)_i)$; если да, то из значений $\bar{X}_{ws}(2)(V(2)_i)$ выбирали то, которое первым удовлетворяло оценке для E_3 , и соответствующие ему значения $\bar{X}_{nc}(2)$, $V(2)$ и R считали характеристизующими данную фракцию. Если нет, то расчет повторяли для $V(2) > 20$ через тот же интервал. Если функционал $E_2(V(2)_i)$ имел минимум, то проверяли, удовлетворяют ли значения $\bar{X}_{ws}(2)$ в точке минимума оценке для E_3 . Если удовлетворяли, то параметры этого минимума считали характеристиками фракции. Если нет, то, меняя $V(2) > 20$, искали другой минимум и проверяли, насколько этот новый минимум удовлетворяет оценке для E_3 .

Для проверки эффективности предлагаемого метода были обработаны данные по фракционированию полиарилата Ф-2 в системе тетрахлорэтан — фенол, в качестве осадителя был взят гептан. В этом фракционировании \bar{X}_w второй фракции меньше, чем третьей (таблица). В таблице приведены результаты экспериментального и теоретического фракционирования этой системы. Оценки для E_1 , E_2 и E_3 составляли 0,02; 0,005 и 0,02. В качестве исходного распределения выбрано распределение Шульца с экспериментальными параметрами M_n и M_w . Как видно из таблицы, воспроизводимость \bar{X}_w хорошая. Большая сходимость для последних фракций связана, во-первых, с неучетом концентрационной зависимости параметра взаимодействия полимер — растворитель χ , во-вторых, в эксперименте всегда неизбежны потери полимера. Поэтому в дальнейшем мы поставили себе задачу найти способ учета этих потерь в расчетах и определение концентрационной зависимости χ . Полидисперсность первых фракций близка к полидисперсности исходного полимера (таблица). На рисунке приведены кривые $G_2(X)$ для первых девяти фракций полимера. Последняя фракция так же, как и в эксперименте, равняется первой фазе предыдущей фракции. Хорошо видно, что в методе осаждения первые фракции обладают широким ММР, затем их полидисперсность понижается.



Дифференциальные кривые распределения фракций полимера Ф-2. Номера кривых распределения соответствуют порядковому номеру фракции в таблице: *a* — исходный полимер

**Результаты экспериментального и математического фракционирования
полиарилата Ф-2**

| Фракция, № | V_{oc} , мл | ρ , г | $\bar{X}_{w\theta}(2)$ | $V_\theta(2)$ | $V(2)$ | R | χ | $\bar{X}_n(2)$ | $\bar{X}_w(2)$ | \bar{X}_n/\bar{X}_w | E_2 | E_3 |
|------------|---------------|------------|------------------------|---------------|--------|-------|--------|----------------|----------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 455,0 | 0,0870 | 56,4 | 0,9 | 11,0 | 78,1 | 3,88 | 44,4 | 57,9 | 1,30 | $6,25 \cdot 10^{-5}$ | $2,04 \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | 12,5 | 0,0648 | 54,7 | 1,0 | 18,5 | 46,1 | 5,29 | 32,2 | 51,7 | 1,56 | $1,37 \cdot 10^{-3}$ | $7,02 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | 20,0 | 0,1390 | 55,6 | 0,9 | 14,0 | 61,2 | 2,41 | 43,2 | 55,5 | 1,28 | $3,91 \cdot 10^{-3}$ | $1,85 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 35,0 | 0,2244 | 45,8 | 2,8 | 10,0 | 88,0 | 1,53 | 40,0 | 46,9 | 1,15 | $9,90 \cdot 10^{-4}$ | $2,51 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 42,5 | 0,1247 | 35,7 | 1,5 | 17,5 | 51,6 | 1,12 | 30,1 | 35,6 | 1,18 | $2,07 \cdot 10^{-5}$ | $4,42 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 57,5 | 0,0944 | 27,5 | 1,1 | 15,5 | 60,8 | 5,06 | 26,8 | 31,1 | 1,16 | $5,53 \cdot 10^{-4}$ | $1,17 \cdot 10^{-1}$ |
| 7 | 80,0 | 0,0632 | 26,6 | 0,7 | 10,5 | 96,3 | 5,56 | 24,5 | 28,0 | 1,14 | $1,13 \cdot 10^{-3}$ | $4,96 \cdot 10^{-2}$ |
| 8 | 135,0 | 0,0739 | 20,1 | 0,8 | 10,0 | 113,6 | 5,51 | 21,9 | 24,4 | 1,11 | $1,82 \cdot 10^{-4}$ | $1,74 \cdot 10^{-1}$ |
| 9 | 350,0 | 0,0687 | 12,5 | 0,8 | 15,5 | 94,8 | 6,10 | 17,7 | 19,5 | 1,10 | $6,84 \cdot 10^{-4}$ | $3,63 \cdot 10^{-1}$ |
| 10 | - | 0,0921 | 4,5 | - | - | - | - | 9,6 | 12,1 | 1,26 | - | - |

Примечание. Объем растворителя 415 мл, навеска исходного образца 1 г, $\bar{M}_n = 1,2 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w = 1,7 \cdot 10^4$.

Интересно отметить, что экспериментально найденные объемы второй фазы много меньше, чем при машинном моделировании. Отнести это только за счет недостижимости состояния равновесия в эксперименте нельзя. При машинном моделировании, когда общий объем раствора фракции равен $V_{oj} = V_{oj-1} + V_{ocj} - V_{sj-1}(2)$, расхождение между $\bar{X}_w(2)$ и $\bar{X}_{w\theta}(2)$ становилось выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tung L. H. J. Polymer Sci., 1962, v. 61, № 172, p. 449.
2. Koninsveld R., Staverman A. J. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 2, p. 367.
3. Kamide K., Ogawa T., Matsumoto M. Chem. High Polymers Japan, 1968, v. 25, № 3, p. 788.
4. Kamide K., Sugamiya K. Macromolec. Chem., 1970, v. 139, № 1, p. 197.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейanova АН СССР

Поступила в редакцию
20.VII.1985

УДК 539.199:541.64

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИ-Н-ВИНИЛАМИДОВ В ВОДЕ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ануфриева Е. В., Рамазанова М. Р., Лущик В. Б.,
Некрасова Т. Н., Шевелева Т. В., Карапутадзе Т. М.,
Кирш Ю. Э., Краковяк М. Г.

Поли-Н-вениламиды (поли-Н-венилпирролидон, поли-Н-венилкапролактам), сополимеры на основе N-венилпирролидона используют для решения широкого круга задач [1–3]. Интерес к этим полимерам обусловлен в значительной степени их способностью взаимодействовать с высоко- и низкомолекулярными соединениями.

Существенное значение в связывании низкомолекулярных соединений полимерными цепями имеет наличие в макромолекулах элементов внутримолекулярной структуры [4]. Формирование внутримолекулярной струк-