

УДК 541.64:532.11

Н. Н. Сударева, О. И. Куренбин, Б. Г. Беленький, В. М. Мальцев

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДИАФИЛЬТРАЦИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

Изучены особенности поведения гибкоцепных макромолекул при ультрафильтрации на примере поливинилпирролидона и ПС. Продемонстрировано влияние ММР полимеров и распределения пор мембранны по размерам на зависимость коэффициентов задержания от давления. Предложена методика фракционирования методом исчерпывающей диафильтрации на одной мемbrane при изменении давления. Результаты эксперимента по фракционированию ПС хорошо согласуются с результатами машинного эксперимента.

Характерной особенностью поведения гибкоцепных макромолекул при ультрафильтрации разбавленных растворов полимеров является уменьшение коэффициента задержания R с ростом давления p . Причина заключается в ориентации [1] и деформации [2–4] макромолекул в градиентах скорости потока, возникающих при течении раствора через поры мембранны. При этом молекулы, размер которых меньше радиуса пор мембранны, деформируются в поперечном градиенте в поре [5], а большие молекулы — в продольном градиенте перед входом в пору [6].

Использование мембранных методов для фракционирования гибкоцепных полидисперсных по ММ полимеров ограничено. Разделить молекулы близких ММ методом однократной ультрафильтрации на одной мемbrane нельзя [7]. Объединение мембранны одного [8] или различных [2] типов в каскад и использование постадийной ультрафильтрации с рециклом фильтрата или диафильтрации [9] позволяет повысить эффективность фракционирования полидисперсных образцов поливинилпирролидона (ПВП) и декстрана. Однако даже в оптимальном режиме параметр полидисперсности, равный отношению средневесовой \bar{M}_w и среднечисленной \bar{M}_n ММ, уменьшается в случае декстрана всего в 1,2 раза [9]. Математическая оптимизация мембранныго фракционирования гибкоцепных макромолекул путем комбинации ультра- и диафильтрации проведена в работах [8, 10]. Теоретическая возможность получения узкодисперсной фракции с $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1$ при последовательной ультрафильтрации широкодисперсного образца через две «оптимальные» мембранны показана в работе [11].

Основываясь на эффекте уменьшения коэффициента задержания при увеличении p , Бейкер [2] предложил использовать диафильтрацию с постадийным увеличением давления для фракционирования полимеров на одной мемbrane. Фракции декстрана 40 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,56$), полученные этим методом, были охарактеризованы интегральной величиной — характеристической вязкостью $[\eta]$. Наблюдаемые изменения $[\eta]$ не превышали 20% от значения $[\eta]$ исходного полимера.

Контроль ММР образцов ПВП, полученных в ходе однократной ультрафильтрации при различных давлениях, показал возможность получения фракций с различными ММР, в том числе с параметрами полидисперсности, в 1,4 раза меньшими, чем у исходного образца [4].

Таким образом, хотя мембранные методы широко используются для концентрирования и очистки от низкомолекулярных примесей, возможности этих методов в области фракционирования полидисперсных смесей,

в частности гибкоцепных полимеров, реализованы еще не полностью. Цель настоящей работы – исследование закономерностей ультрафильтрации гибкоцепных полимеров различной химической природы и учет этих закономерностей при фракционировании мембранными методами.

Эксперименты проводили с водными растворами ПВП на промышленных мембранах Рипор (НПО «Биолар») и с растворами ПС в хлороформе на стойких и органическим растворителям мембранах из регенерированной целлюлозы – МУСА (опытные образцы НПО «Полимерсинтез») и ОУАМ 500, которые были получены омылением ацетатных групп в промышленных мембранах УАМ (НПО «Полимерсинтез» в течение 3 сут при комнатной температуре в смеси метанола и 0,2 н. NaOH (1 : 1 по объему). Контроль полноты омыления ацетатных групп проводили согласно методике, приведенной в работе [12]. Образцы ПВП со значениями \bar{M}_n , равными $8,0 \cdot 10^3$; $17,2 \cdot 10^3$ и $62,4 \cdot 10^3$, получали методом дробного осаждения в системе этанол – серный эфир. Для калибровочных экспериментов использовали узкодисперсные ПС-стандарты («Waters-Millipore», США – Франция). Был также использован ПС с $\bar{M}_w = 74,7 \cdot 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,70$. Концентрацию полимеров определяли спектрофотометрически при $\lambda = 214$ нм для ПВП и $\lambda = 260$ нм для ПС.

Ультрафильтрацию проводили во фторопластовой ячейке с перемешиванием (максимальный объем раствора 10 мл, диаметр мембранны 25 мм). В режиме диафильтрации между ячейкой и источником давления подсоединяли резервуар для растворителя из фторопласта. Условия ультрафильтрации, выбранные по работе [13], обеспечивают стационарный режим и минимальное искажающее влияние концентрационной поляризации на R и объемный поток раствора I_v , о чем судили на основании линейной зависимости I_v от r и постоянства I_v в течение эксперимента. Постоянство проницаемости I_v/r по растворителю при всех использованных давлениях и равенство объемных потоков растворителя до и после ультрафильтрации полимерных растворов свидетельствует об отсутствии изменения пористой структуры мембран и отсутствии необратимой адсорбции полимеров во время эксперимента.

Хроматографический контроль ММР образцов ПС проводили на микроколоночном хроматографе с лазерным рефрактометрическим детектором ХЖ 1309 (НТО АН СССР) с микроколонкой (внутренний диаметр 0,5, длина 35 мм), заполненной «линейной» смесью сорбентов Nucleosil («Macherey Nagel», ФРГ), приготовленный по методике работы [14]. В качестве элюента использовали метилэтилкетон, скорость элюции составляла 4 мкл/мин. Для приготовления проб образцы ПС в хлороформе после ультрафильтрации высушивали в вакууме при 30°, сухой остаток растворяли в элюенте. Хроматографию ПВП проводили на колонке (внутренний диаметр 2, длина 230 мм) с «линейной» смесью Sephadex («Pharmacia», Швеция) G25 : G100 = 1 : 3 в воде со скоростью элюции 8,3 мкл/мин при спектрофотометрическом детектировании.

Растворы ПВП предварительно фильтровали на мембранны GS-0,22 («Millipore», США), а растворы ПС на фильтрах Шотта с пористостью 150. Расчет ММР проводили по стандартной программе на ЭВМ «Электроника 60».

Использованные в работе мембранны были проакалиброваны узкодисперсными ПС-стандартами в условиях минимального деформирующего воздействия давления (при $p=0,05$ МПа). Калибровочные зависимости, приведенные на рис. 1, аппроксимировали, согласно работам [15, 16], нормальнологарифмической функцией в виде

$$R(M) = (1/\sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{\alpha} \exp(-y^2/2) dy, \quad (1)$$

где $\alpha = (\ln M/\bar{M})/\ln \sigma_M$, \bar{M} – среднее значение ММ, при котором $R=0,5$; σ_M – геометрическое стандартное отклонение от среднего (косвенно отражающее распределение пор мембранны по размерам).

Полученные значения $\sigma_M=5,6$ и 2,8 для мембранны МУСА и ОУАМ 500 соответственно указывают на более широкое распределение для мембранны МУСА.

Основным параметром, определяющим задерживающие свойства мембранны, является отношение размеров макромолекул и пор мембранны, поэтому столь существенно влияние ММ полимера, его ММР, а также распределение пор мембранны по размерам на зависимость R от r . Вероятность деформации макромолекул в потоке зависит не только от градиента скорости, а следовательно, и от структуры мембранны, но и от характеристик полимера и пропорциональна, согласно работе [17], времени релаксации макромолекулы, оцениваемому по формуле

$$\tau = {}^1/{}_2 \eta_s [\eta] M / \tilde{R} T, \quad (2)$$

где η_s – вязкость растворителя, M – молекулярная масса, \tilde{R} – газовая постоянная, T – температура.

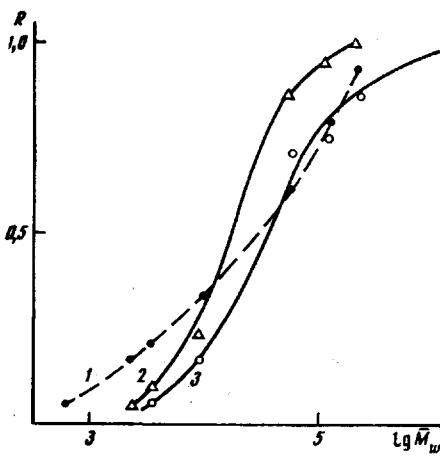


Рис. 1

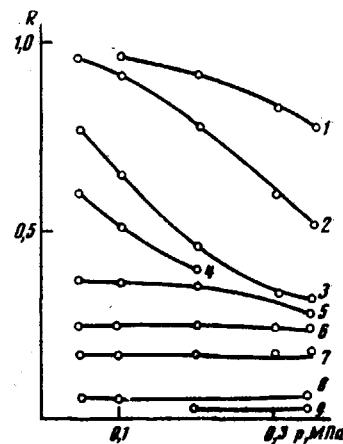


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициентов задержания от молекулярной массы ПС. 1 – МУСА, $p=0,05$ МПа; 2 – ОУАМ 500, $p=0,05$ (2) и $0,10$ МПа (3)

Рис. 2. Зависимость коэффициентов задержания ПС различных M_w от давления. Мембрана МУСА. $M_w=383 \cdot 10^3$ (1); $233 \cdot 10^3$ (2); $111 \cdot 10^3$ (3); $47 \cdot 10^3$ (4); $9,1 \cdot 10^3$ (5); $3,6 \cdot 10^3$ (6); $2,4 \cdot 10^3$ (7) и $1,1 \cdot 10^3$ (8). 9 – дифенилбензол, $M=500$

На рис. 2 и 3 приведены зависимости R от давления для образцов ПС на мембране МУСА и образцов ПВП на мембранных Рипор соответственно. Видно, что молекулы с малой ММ (согласно уравнению (2)) слабо деформируются в градиенте скорости (рис. 2, кривые 6–8), а даже значительные деформации макромолекул большой ММ не позволяют им пройти сквозь поры мембран, полностью задерживающих недеформированную цепь (рис. 3, а, кривая 3–4). В обоих случаях R не зависит от давления в исследованном диапазоне p . Наиболее ярко зависимость R от p проявляется в промежуточном диапазоне значений R , где сопоставимы размеры макромолекул и пор мембранны (рис. 2, кривые 3, 4; рис. 3, а, кривая 1–3; рис. 3, б, кривая 2–2). Все эти данные свидетельствуют об экстремальном характере проявления деформации гибкоцепных макромолекул при ультрафильтрации при условиях равных градиентов скорости потока.

На рис. 4 приведены зависимости R от p для образцов ПС, различающихся в 1,7 раза по параметру \bar{M}_w/\bar{M}_n , на мембране ОУАМ 500 (кривые 1 и 2), а также для узкодисперсного ПС с $\bar{M}_w=111 \cdot 10^3$ на мембранны МУСА и ОУАМ 500 (кривые 3 и 1), различающихся, как указывалось выше, по распределению размера пор. На рис. 3, б, представлены аналогичные зависимости для образцов ПВП с равной \bar{M}_n , но с разными ММ и ММР на мембранны Рипор 3 (кривые 2–3 и 2–3'). Гель-хроматограммы (рис. 3, б, вставка) указывают на различия в ММР этих образцов. Данные свидетельствуют о том, что зависимость R от p тем резче, чем уже ММР полимера и распределение пор мембранны по размерам.

Хотя в литературе описан пороговый эффект воздействия давления на задерживание гибкоцепных макромолекул [6], в большинстве экспериментов наблюдали плавную зависимость R от p , даже когда среднеквадратичный радиус инерции молекулы $\sqrt{\bar{r}_g^2}$ больше радиуса пор r . Например, в случае фильтрации ПВП с $\bar{M}_n=17,2 \cdot 10^3$ через мембранны Рипор 2, при $\sqrt{\bar{r}_g^2}=4,4$ нм [18] и $r=3,5$ нм [19]. Причина, по-видимому, заключается в распределении по размерам как молекул фильтруемого полимера, так и пор мембранны.

Способность гибкоцепных макромолекул деформироваться в градиенте скорости потока целесообразно использовать для фракционирования полидисперсных по ММ образцов. В работе проводили фракционирование полидисперсного образца ПС на мембранны ОУАМ 500. Этот процесс предварительно моделировали в машинном эксперименте, для чего кри-

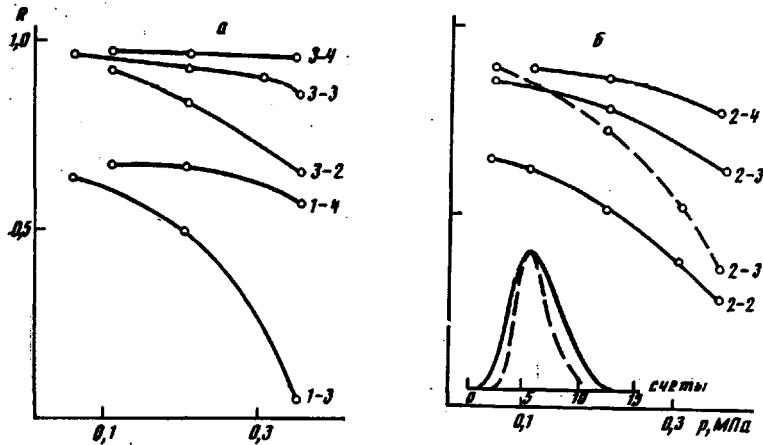


Рис. 3

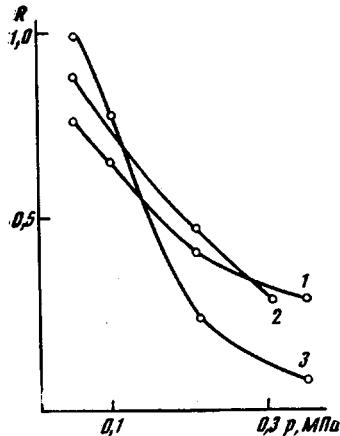


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициентов задержания фракций ПВП с различными \bar{M}_n от давления. В номерах кривых первые цифры указывают на величину $\bar{M}_n=8 \cdot 10^3$ (1); $17.2 \cdot 10^3$ (2) и $62.1 \cdot 10^3$ (3). Вторые цифры указывают на тип мембранны: 2 – Рипор 2, 3 – Рипор 3, 4 – Рипор 4. Размер пор растет в ряду Рипор 4 < Рипор 3 < Рипор 2. Штриховые кривые – более узкодисперсная из фракций ПВП с $\bar{M}_n=17.2 \cdot 10^3$, ММР которых отражено на вставке в виде гель-хроматограмм

Рис. 4. Зависимость коэффициентов задержания ПС от давления. 1 и 3 – $\bar{M}_w=111 \cdot 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,00$; 2 – $\bar{M}_w=74,7 \cdot 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,70$; 1 – МУСА, 2 и 3 – ОУАМ 500

вые задержания ПС мембраной ОУАМ 500 при давлениях $p_1=0,05$ МПа и $p_2=0,10$ МПа (рис. 1, кривые 2 и 3) аппроксимировали, согласно уравнению (1), кривой с параметрами $M_1=1,7 \cdot 10^4$, $\sigma_{M_1}=2,8$ и $M_2=2,6 \cdot 10^4$, $\sigma_{M_2}=4,2$ соответственно. Возможность такой аппроксимации для неполной калибровочной кривой, представляющей зависимость R от $\lg MM$ при $p=0,10$ МПа, была доказана в работе [20]. Использовали уравнение, описывающее изменение концентрации полимера над мембраной c_b при диафильтрации во времени

$$\ln c_b/c_0 = (R-1) V_p/V_0 = (R-1) I_v St/V_0$$

(c_0 – исходная концентрация над мембраной; V_0 , V_p – объем исходного раствора и фильтрата соответственно; t – время; S – площадь мембранны), ММР исходного полимера представляли в виде

$$F(M) = 1/\sqrt{2\pi} \cdot \exp\left\{-\left(\ln M/\bar{M}_0\right)^2/2\sigma_0^2\right\} \quad (3)$$

Это позволило получить выражения для ММР полимера в фильтрате F_p и концентрате F_b :

$$F_p(M, t) = N_0 [1 - R(M)] F(M) \exp[(R(M) - 1) I_v St/V_0]$$

$$F_b(M, t) = N_0 F(M) \exp[(R(M) - 1) I_v St/V_0],$$

где N_0 – нормировочная константа.

При увеличении давления от 0,05 до 0,10 МПа вдвое увеличивается значение I_v , изменяются параметры функции, аппроксимирующей $R(M)$. В качестве критерия выбора времени увеличения давления служила ве-

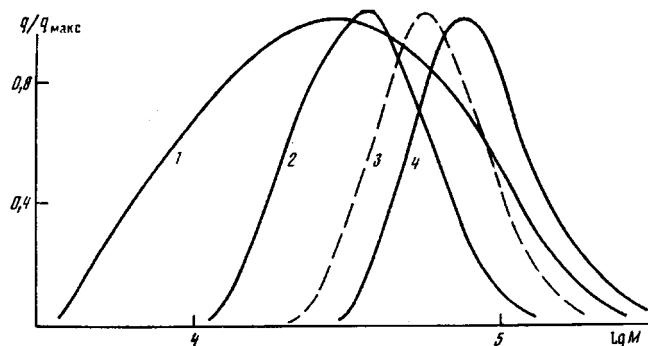


Рис. 5. ММР исходного образца ПС (1) и фракций, полученных методом диафильтрации (2-4): 2 – фильтрат 2, $p=0,05$ МПа; 3 – фильтрат 3, $p=0,10$ МПа; 4 – концентрат

личина скорости уменьшения суммарной массы концентрата ($\Delta m/\Delta V$). Режим диафильтрации можно считать исчерпывающим, поскольку величина $\Delta m/\Delta V$ к моменту увеличения давления была существенно меньше начальной (0,04 мг/мл по сравнению с 0,8 мг/мл в начале диафильтрации).

Результаты расчета ММР получаемых фракций в машинном эксперименте приведены в таблице. Результаты реальных экспериментов также приведены в таблице и на рис. 5.

При расчете ММР исходного полимера представляли согласно уравнению (3), где $\bar{M}_0 = \bar{M}_p = \sqrt{\bar{M}_w \bar{M}_n}$. ММР реального ПС асимметрично, и, следовательно, $\bar{M}_p \neq \sqrt{\bar{M}_w \bar{M}_n}$, этим объясняется небольшое расхождение измеренных и расчетных значений M_p . В остальном наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Как видно из рис. 5 (кривая 3), фракция фильтрата, полученная после увеличения давления, имеет симметричное ММР с параметром полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,2$; его весовая доля от исходного образца составляет 6–8%. Полидисперсность фракции конечного концентрата уменьшилась в 1,5 раза по сравнению с исходным образцом, ее весовая доля составляет 30%. Диафильтрация при неизменном давлении позволяет получить 5–7% полимера в виде узкодисперсной фракции (например, фильтрат 2 в таблице), однако ее положение на оси ММ (рис. 5, кривая 2) ограничено.

Характеристики исходного образца ПС, расчетные и экспериментальные характеристики фракций, полученных методом диафильтрации с изменением давления

c_0 , мг/мл	Проба	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_p \cdot 10^3$	V_p/V_0	p , МПа
Расчет	Исходный	74,7	1,70	67,7	–	–
	Фильтрат 1	33,0	1,16	32,1	4,0	0,05
	Фильтрат 2	37,6	1,10	34,5	7,0	0,05
	Фильтрат 3	78,0	1,25	61,7	12,3	0,10
	Концентрат	103,3	1,35	76,7	12,3	–
0,5	Фильтрат 1	46,3	1,73	38,7	5,0	0,05
	Фильтрат 2	53,9	1,23	52,0	6,5	0,05
	Фильтрат 3	79,0	1,20	70,0	12,3	0,10
	Концентрат	108,8	1,27	95,3	12,3	–
	Фильтрат 1	34,4	1,39	35,2	4,0	0,05
1,0	Фильтрат 2	48,8	1,21	46,9	7,0	0,05
	Фильтрат 3	70,5	1,22	64,7	9,3	0,10
	Концентрат	109,7	1,33	91,5	9,3	–
	Фильтрат 1	39,1	1,61	38,4	4,0	0,05
	Фильтрат 3	80,8	1,20	71,6	13,5	0,10
1,0	Концентрат	121,1	1,25	100,7	13,5	–

верхним пределом, определяемым кривой задержания мембранны. Увеличение давления сдвигает \bar{M}_p фракций фильтрата в область больших значений.

Отличия предлагаемой методики от методики Бейкера [2] заключается в проведении диафильтрации в исчерпывающем режиме, что позволяет получить более узкие ММР фракций полимера. Предлагаемый нами алгоритм расчета дает возможность предсказать ММР любой фракции на основе характеристик исходного полимера и мембранны.

Таким образом, результаты работы показывают возможность получения узкодисперсных фракций ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,3$) с заданной ММ путем фракционирования широкодисперсных гибкоцепных полимеров в непрерывном режиме методом диафильтрации с программированием давления на одной мемbrane.

Авторы выражают признательность Е. Е. Кеверу и Т. М. Зиминой за помощь в проведении хроматографических анализов, а также И. И. Гавриловой за предоставление образцов ПВП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blatt W. F., Hudson B. G., Robinson S. M., Zipilivan E. M. // Nature. 1967. V. 216. № 5114. P. 511.
2. Baker R. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. № 2. P. 369.
3. Черкасов А. Н., Пороцкий А. Е., Галенко В. С., Жемков В. П., Горелова Л. Ю. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 185.
4. Сударева Н. Н., Несторов В. В., Мальцев В. Г., Боймирзаев А. С., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1547.
5. Baker R. W., Strathmann H. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 5. P. 1197.
6. Nguen Q. T., Neel J. // J. Membr. Sci. 1983. V. 14. № 2. P. 111.
7. Tutunjian R. S., Reti A. R. // Amer. Inst. Chem. Engng Symp. Ser. 1978. V. 74. № 178. P. 210.
8. Cooper A. R., Pettingill D. B., Booth R. G. // J. Membr. Sci. 1983. V. 15. № 1. P. 3.
9. Baker P. E., Aslop R. M. // J. Membr. Sci. 1984. V. 20. № 1. P. 79.
10. Beaton N. C., Klinkowski P. R. // J. Separ. Progr. Technol. 1983. V. 4. № 1. P. 1.
11. Пороцкий А. Е., Черкасов А. Н. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. семинара «Теория и оборудование для селективного разделения жидких сред с использованием полупроницаемых мембран». М., 1983. С. 22.
12. Справочник по аналитическому контролю в производстве синтетических и искусственных волокон/Под ред. Пакшвера А. Б., Конкина А. А., Кукина Г. М. М., 1957. 566 с.
13. Сударева Н. Н., Мальцев В. Г., Беленький Б. Г., Хребтукова И. А. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 2. С. 396.
14. Кевер Е. Е., Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 403.
15. Cooper A. R., Van Derveer D. S. // Separ. Sci. Technol. 1979. V. 14. № 6. P. 551.
16. Черкасов А. Н., Жемков В. П., Горбунов А. А., Самохина Г. Д., Царева С. В., Солдатов В. С. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 18.
17. Long T. D., Anderson J. L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 7. P. 1261.
18. Бектуров Е. А., Хамзамулина Р. Э. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1976. № 5. С. 30.
19. Сударева Н. Н., Мальцев В. Г., Беленький Б. Г., Хребтукова И. А., Зимина Т. М. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 2. С. 322.
20. Пороцкий А. Е., Черкасов А. Н. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 3. С. 467.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
9.02.88

N. N. Sudareva, O. I. Kurenbin, B. G. Belen'kii, V. G. Mal'tsev

FRACTIONATION OF FLEXIBLE POLYMERS BY DIAFILTRATION WITH A CHANGE OF PRESSURE METHOD

Summary

Features of behaviour of flexible macromolecules during ultrafiltration have been studied for polyvinylpyrrolidone and polystyrene. Influence of MMD of polymers and size distribution of membrane pores on the dependence of retention coefficients on pressure is shown. The technique of fractionation by exhausting diafiltration on the single membrane under the change of pressure is proposed. Experimental results on fractionation of polystyrene well coincide with results of the computer experiment.