



聚合物连续分级

童 真

(华南理工大学材料科学研究所, 广州, 510641)

摘要 本文较系统地介绍了聚合物连续分级的理论基础、实验室装置及其实际应用。

关键词 聚合物分级, 分子量分布, 相分离, 三元体系

由于聚合物的许多特性都与分子量和分子量分布有关, 因此在基础研究领域需要分子量明确、分子量分布窄的聚合物试样。在应用方面, 随着制药、生物工程等工业技术的发展, 也要求原料的聚合物具有较窄的分子量分布。然而, 目前除了聚苯乙烯、聚异戊二烯等少数几种可经活性阴离子聚合得到分子量分布非常窄 [$U = (M_w / M_n) - 1 \leq 1.10$] 的聚合物外, 大多数的聚合物都不能直接由合成得到窄分布试样。最常用的方法是对宽分布的聚合物进行沉淀分级或柱上分级^[1], 但这些分级方法无法得到大量的级分。聚合物连续分级 (Continuous Polymer Fractionation, CPF) 是 80 年代由德国 Mainz 大学 Wolf 教授等人发明的大规模分级技术^[2], 在实验室中已达到了每小时分级数十公斤聚合物的水平, 几个小型的工厂也正在建设中^[3], 现介绍如下。

1 CPF 的基本原理

传统的聚合物分级方法是利用聚合物与溶剂的二元或三元体系的液/液相平衡, 形成共存的稀相 (SL) 和浓相 (GL)。高分子依分子量的大小优先进入其中一相, 短链进入稀相在混合焓上有利, 而长链出于熵的原因主要分布在浓相中。将两相分离、沉淀、干燥, 就可得到分子量和分布都与起始聚合物不同的两个级分^[1]。

从本质上说, CPF 是将上述相分离过程连续化的方法^[3,4]。图 1 为发生液/液两相分离的高聚物 + 溶剂 + 非溶剂三元体系的等温相

图, 可用来理解 CPF 的基本原理。含有起始聚合物的组成为 FD 的均相三元溶液为供给液 (Feed), 其中聚合物的质量分数为 10% ~ 20%, 与均相的混合 (或单一) 溶剂 EA 混合。改变 FD 与 EA 的流量比例, 使整个体系的组成位于相分离区域中 (工作点 WP), 相分离、平衡后形成 SL 和 GL 两个液相, 靠密度差实现相分离。当进入体系的 FD、EA 与流出体系的 SL、GL 达到动态平衡时, 有下列物料衡算关系 (参考图 2)。

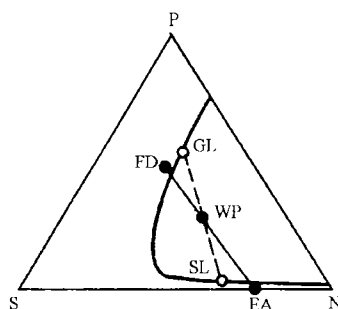


图 1 高聚物 (P) + 溶剂 (S) + 非溶剂 (N)

三元体系等温相图

FD—供给液; EA—混合溶剂; SL—稀相;

GL—浓相; WP—工作点

$$X^{FD} + X^{EA} = X^{SL} + X^{GL} \quad (1)$$

$$M_W^{FD} \times \dot{m}_3^{FD} = M_W^{GL} \times \dot{m}_3^{GL} + M_W^{SL} \times \dot{m}_3^{SL} \quad (2)$$

式中 X^{FD} 、 X^{EA} 、 X^{SL} 、 X^{GL} 为分别为相应各相的物料流量, 可以是体积流量或质量流量; M_W^{FD} 、 M_W^{GL} 、 M_W^{SL} 分别为 FD、GL、SL 相中聚合物的重

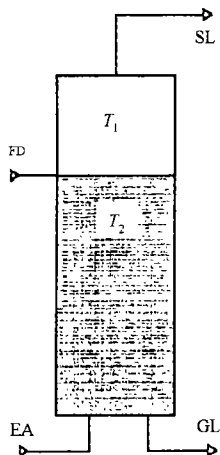


图2 CPF物料衡算关系

T_1, T_2 ——分别为填料塔上部和下部的温度

均分子量; $\dot{m}_3^{\text{FD}}$ 、 $\dot{m}_3^{\text{GL}}$ 、 $\dot{m}_3^{\text{SL}}$ 分别为 FD、GL、SL 相中聚合物的质量流量。

对于 CPF 过程的严格的理论描述,可以在给定条件下,从起始高聚物的分子量分布函数出发,得到相分离后平衡的 SL 相和 GL 相两相中高聚物的分子量分布函数。这种理论处理是以连续热力学为基础的,请参考有关文献^[5,6]。从上述讨论可知,CPF 得以实现的前提条件是有能发生液/液两相分离的适当的溶剂体系。CPF 与萃取操作的不同在于,萃取所用的溶剂和萃取剂要尽可能不互溶,CPF 过程则希望所用的两种小分子液体(溶剂和非溶剂)能完全互溶,靠高分子混合时不同分子量组分的不同自由能来实现相分离,并在两相中分布。萃取一定需要利用两种液体,而 CPF 则需要两个液相,可通过一种 θ 溶剂改变温度来实现。

2 CPF 的实验装置

最初,Wolf 等人发明该方法并对 PVC 进行分级时,采用的是脉冲筛板塔^[2,4],结构见图3所示。该塔高 100cm,内径 4cm,全系统体积 2500cm³,相分离用体积 1200cm³,有 19 块筛板,靠脉冲泵可产生频率为 0~4.5Hz 振幅为 0~60cm³ 的脉动。整个塔身为玻璃制成,带有

控温的循环水夹套,分级能力可达到 0.46g PVC/min。后来他们发现脉动对 GL 相的形成不利。

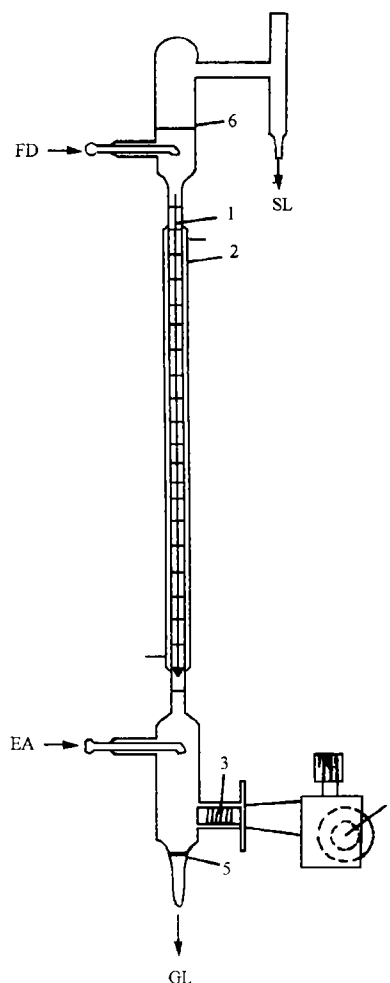


图3 脉冲筛板塔结构图

1—筛板组;2—恒温夹套;3—脉冲膜;
4—脉冲泵;5、6—相界面

90 年代初对脉冲筛板塔的分级进行了计算机模拟^[6],发现其理论塔板数只有 2。究其原因主要有两个方面,一个是脉动产生的湍流引起两相间不需要的逆流混合,破坏了两相的完全分离;另一个更重要的原因是供给液 FD 在塔顶进入后直接与将要流出的 SL 相接触,使得长链分子有机会直接进入 SL 相,降低了分级的效果。于是 Weinmann 等人在对聚碳酸

酯进行分级时采用了无脉冲的填料塔,并在塔的上部 SL 相的出口与 FD 入口之间加入了操作温度不同的凝集器,示意图可参见图 3。这种塔高 200cm,内径 3cm,充填有直径 4mm 的玻璃珠。整个塔分成二段来控温,上部的温度 T_1 低于下部的温度 T_2 。SL 相在离塔之前经过温度为 T_1 的凝集器降低温度,再次发生相分离,从而使 SL 相中的一部分高聚物回流。经改进后理论塔板数可达到 4~5,处理能力为每小时数克高聚物。表面上看,能力比上述筛板塔要低,这是由于填料占据了塔内大部分空间,限制了 FD 流量的提高。当将填料玻璃珠改用 8 mm 直径时,处理能力可提高到 12g 聚合物/h,而保持原有的分级效果。

为了提高处理能力,Wolf 研究组又开发了混合器-分离器(mixer-settler)联用装置^[7],结

全。SL 相和 GL 相分别从上和下两个出口流出分离器,上下移动液位管的高度可以改变分离器中相界面的位置,从而控制两相的体积比,以满足不同体系及不同操作条件的需要。这种混合器-分离器联用装置体积小,操作弹性大,当一级不能满足分离效果时,可将多组串联使用,图 5 给出了四级串联的流向图。当要求提高处理能力时,又可以并联使用。

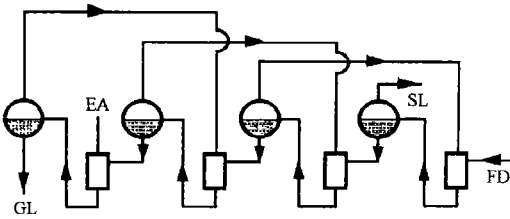


图 5 四个混合器(圆形)-分离器(矩形)联用装置串联流程图

3 CPF 应用实例

CPF 克服了传统沉淀分级、柱上分级间歇操作、试样量受限制的缺点。从原则上讲,当实现稳态运行后,只要连续不断地供给 FD 和 EA 相,就可以连续地将起始高聚物分离成溶解在 SL 和 GL 中的、分子量及其分布一定的两个级分。除了按分子量进行分级之外,还可以对共聚物或混合物实现按溶解性的分离。以下实例的数据均取自稳态操作的结果。

第一个应用实例是利用四氢呋喃(THF)为溶剂、水为非溶剂、25℃下在脉冲筛板塔中对商品 PVC 试样进行的连续分级^[4]。为了得到窄分布($U \leq 0.25$)的试样,分级进行了几次。表 1 给出了第一次分级的操作条件和结果,所得到的 SL 和 GL 相分别作为 FD 直接供给以后的分级。

Wolf 研究组^[8]还在同一脉冲筛板塔上对高密度聚乙烯(PE $M_w = 55000$)进行了连续分级。最大的特点在于采用了单一的溶剂二甲苯醚(DPE),分级在 133℃进行,FD 为含 PE 质量

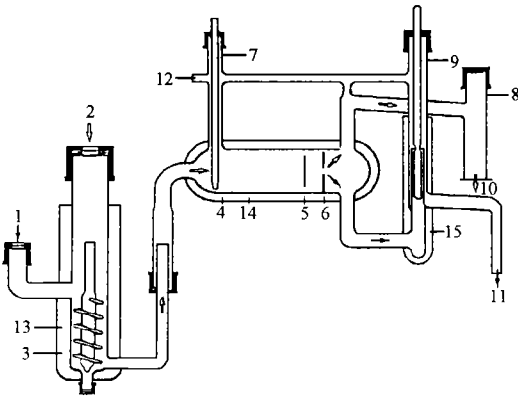


图 4 混合器-分离器联用装置
1—FD(或 GL)入口;2—EA(或 SL)入口;3—混合器;
4—分离器;5、6—限流板;7、8—取样卸料管;
9—液位管;10—SL 出口;11—GL 出口;12—压力
均衡管;13、14、15—控温夹套

构如图 4 所示。它主要由混合器和分离器两部分直接联接构成,各自带有控温循环水夹套,为全玻璃结构。FD(或上一级的 GL 相)和 EA(或下一级的 SL 相)进入混合器后,在机械搅拌下混合,然后进入分离器。分离器体积为 250ml,控制 FD 与 EA 的流量可调节两相溶液在分离器中的停留时间,以保证相分离进行完

分数 15% 的 DPE 溶液,EA 为纯 DPE,显示了与萃取过程的不同。但随 PE 分子量增高,FD 的粘度增大,单一溶剂难以操作。他们发现利用混合溶剂有利于降低粘度、容易控制体系的热力学条件。对 PE 来说,最适当的溶剂/非溶剂对为 1,2,3,4-四氯萘和三甘醇。

表 1 PVC 的 CPF 结构(25℃ ,频率 4.5Hz,振幅 7ml)

	W_2^* (H ₂ O)	W_3^* (PVC)	$\dot{V}^*$ / ml·min ⁻¹	$\dot{m}_3$ / g·min ⁻¹	M_w	U
FD	0.075	0.15	3.00	0.43	67000	1.00
EA	0.155	0	36.00	0	-	-
SL	-	0.005	37.8	0.18	32300	0.46
GL	-	0.137	1.2	0.163	90500	0.32

* : W_2 、 W_3 、 $\dot{V}$ 分别为非溶剂、聚合物的质量分数及体积流量,以下同。

Weinmann 等人^[6]用连续热力学对脉冲筛板塔的分离效率进行了分析之后,建议改用上部带凝集器的填料塔。他们用二氯甲烷(DCM)/二甘醇(DEG)为溶剂/非溶剂体系,对 Bayer 公司的双酚 A [poly(4,4'-isopropyliden-diphenylen-carbonat)PC]进行了连续分级。分级在充填了直径为 4mm 的玻璃珠的填料塔上共进行了 4 次,每次都是用上一次的 GL 相直接作 FD,得到了 5 个基本相等的级分,除第一次从 SL 得到的级分外,其他级分的 U 值都小于 0.15。第一次 CPF 为了尽量除去起始高聚物 PC 中的低分子组分,SL 相中的高聚物占了总质量的 30%,结果分布也较宽($U=0.8$)。表 2 为第一次 CPF 的结果。

表 2 PC 的 CPF 结果($T_1=21^{\circ}\text{C}$, $T_2=-3^{\circ}\text{C}$)

	W_2 (DEG)	W_3 (PC)	$\dot{V}$ / g·min ⁻¹	$\dot{m}_3$ / g·min ⁻¹	M_w	U
FD	0.008	0.15	0.147	0.0626	28900	1.3
EA	0.22	0	4.33	0	-	-
SL	-	-	-	0.0188	10300	0.81
GL	-	-	-	0.0438	36900	0.31

在混合器-分离器联用装置上进行了部分中和的聚丙烯酸(PAA)的连续分级^[7]。PAA 是弱电解质,以往采用添加低分子盐来沉淀分

级,然后再透析除盐。连续分级时用水作溶剂,异丙醇(2-POH)为非溶剂,然后将各级分别冷冻干燥就可得到分级后的 PAA。表 3 给出了一例分级的结果。因为纯粹的 PAA 会溶于异丙醇,所以分级前必须先中和掉 50mol% 的羧酸,这样异丙醇才会真正成为非溶剂。有关三元体系的相图,笔者已在其他论文中报告^[9]。由表 3 可以看到分级能力已达到 1g/min,当然,分子量低也是有利于分离操作的一个重要原因。

表 3 PAA 的 CPF 结果(30℃)

	W_2 (2-POH)	W_3 (PAA)	$\dot{V}$ / ml·min ⁻¹	$\dot{m}_3$ / g·min ⁻¹	M_w	U
FD	0.20	0.25	4.6	1.075	5170	1.20
EA	0.60	0	1.7	0	-	-
SL	-	0.11	-	-	4034	0.8
GL	-	0.47	-	-	8274	0.8

最近,Schultes 等人又将上述带凝集器的填料塔用于正氮离子聚合物 Poly[(dimethyl)iminodecamethylene-bromide]的连续分级^[10]。该高聚物属于强电解质,当用乙二醇-乙醚为溶剂、异丙醚为非溶剂时,三元体系呈现出低临界溶液温度(LCST),所以 CPF 的操作温度为 23℃ 而上部凝集器温度为 40℃。

4 结束语

从上述实例可见,CPF 是一种适应面非常广的高聚物制备技术,只要不断地提供高聚物试样,就可以制备出数量无限的 SL 和 GL 相的两个级分。它的实用价值远远大于理论价值。CPF 涉及到高分子链通过平衡两相的界面而连续传质的过程,增加两相密度差、降低界面张力都有助于加速 CPF。为了实现这个目的,优选三元体系和优选工作点与临界点的距离显得格外重要,多分散高聚物的溶液热力学则正是正确选择的理论基础。目前的工作都集中于该技术的发明人之-的 Wolf 研究组,笔者认为有

(下转第 188 页)

- Macromolecules, 1974, 7:74
- 27 Yoshimura M, Nogami T, Yokoyama M, Mikawa H, Shiroto Y. Macromolecules, 1976, 9:211
- 28 Mohamed A A, Jebrael F H, Elsabee M Z. Macromolecules, 1986, 19:32
- 29 Fles D D, Vukovic R, Ranogajec F. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1989, 27:3227
- 30 Janovic Z, Matusinovic T T, Ranogajec F. J M S Pure Appl Chem, 1992, A29(9):801
- 31 Kucher R V, Zaitsev Y S, Bondarenko A V, Zaitseva V V. Theor Exp Chem, 1979, 14:631
- 32 Deb P C, Meyerhoff G. Eur Polym J, 1984, 20:713

Free Monomer – complex Theory in the Alternating Copolymerization

Shan Guorong, Weng Zhixue, Huang Zhiming, Pan Zuren

(Institute of Polymer Science and Engineering Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Summary There are many theories for radical alternating copolymerization, among which the free monomer – complex theory is more rational. The mechanism, copolymer composition and kinetics were reviewed. The theory can be used to describe the features of alternating copolymerization.

Key words Alternating copolymerization, Free monomer, Complex

(上接第 177 页)

两方面的原因。一方面是作为一项应用技术,3种 CPF 装置的理论塔板数都不高,分离效率低,有必要在理论指导下改良。而现用的连续热力学理论是描述平衡两相中高聚物的分子量分布函数的,并不能够真正解出理论塔板数、操作线等与过程有关的因素。另一方面,人们对分子量分布与高聚物各种物理、化学、力学性能关系的认识还非常肤浅,还没有一种表达分子量分布及组成分布的合理方法,因此,也就无法对高聚物试样提出明确的要求。综上所述,CPF 方法自身的缺陷和需求背景使得它没有迅速得到推广使用。可以预见,随着高技术对聚合物提出越来越严格的指标会促进 CPF 技术的扩大和发展。

感谢德国 Mainz 大学的 B. A. Wolf 教授为

本文提供了大量的实验结果,也感谢本所曾钊同志协助整理图稿。

5 参考文献

- 1 Tung L H. Fractionation of Synthetic Polymers, Principles and Practice. New York: Marcel Darkker, 1977
- 2 Wolf B A, et al. Dt, angem, P32 42 103. 3. 1982, invs
- 3 Hoecker B, et al. Solvent Extration in the Process Industries. ed. by Logsdail D H & Slater M J. London & New York: Elsevier Appl Sci, 1993, vol. 2
- 4 Geerissen H, et al. Makromol Chem, 1985, 186: 735, 753, 769, 777, 787
- 5 Kehlen H, et al. Z Phys Chemie, 1983, 264(16):1153
- 6 Weinmann K, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 45:1265
- 7 Meissner K. Ph D Dissertation, Mainz University, 1995
- 8 Geerissen H, et al. Makromol Chem, 1990, 191:659
- 9 Tong Z, et al. Macromol Chem Phys, 1995, 196:521
- 10 Schultes K I, et al. Macromol Chem Phys, 1995, in press

Continuous Fractionation of Polymers

Tong Zhen

(Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Summary An overview of the principles, experimental apparatus, and practical examples of continuous polymer fractionation is presented in this review.

Key words Polymer fractionation, Molecular weight distribution, Phase separation, Ternary system