

УДК 678.01 : 53

**СЕДИМЕНТАЦИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ГРАДИЕНТЕ
ПЛОТНОСТИ. ПРИБЛИЖЕНИЕ К РАВНОВЕСИЮ, СЕЛЕКТИВНАЯ
СОЛЬВАТАЦИЯ И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ СОСТАВА**

C. E. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель

В предыдущем сообщении [1] было показано, что метод равновесной седиментации в градиенте плотности (СГП) может быть с успехом применен для определения селективной сольватации гомополимеров в бинарных растворителях.

Там же было указано, что правильная оценка коэффициента сольватации может быть получена и методом неравновесной седиментации (по данным нескольких коротких опытов). Те же принципы могут быть приложены и к исследованию привитых сополимеров [2] при допущении [3, 4], что дисперсия равновесной кривой распределения концентрации аддитивно складывается из дисперсий, обусловленных диффузией, селективной сольватации и полидисперсностью состава.

Селективная сольвация может заметно изменить значение парциального удельного объема полимера v (по сравнению с значением v , найденным пикнометрически) и соответственно «сдвинуть» положение равновесной полосы полимера в ячейке (изоденсы), что позволяет использовать метод СГП как прямой метод изучения селективной сольвации полимеров в смешанных растворителях [1].

Наличие селективной сольвации осложняет использование СГП для изучения состава и привитых сополимеров, так как состав может быть найден только после дополнительных опытов, в которых определяются значения v гомополимеров, измененные сольвацией.

Если мы ставим перед собой ограниченную задачу определить средний состав привитого сополимера с учетом селективной сольвации, то для ускоренного ее решения может быть применен отличный от изложенного в предыдущем сообщении [1] принцип неравновесной седиментации, который по аналогии с известной процедурой Арчибальда [5] следует назвать методом приближения к равновесию. Физическим основанием этого метода может служить то обстоятельство, что сразу же после установления равновесного распределения бинарного растворителя полимер начинает накапливаться в районе изоденсы.

Методика проведения опытов

Опыты производили на большой масляной ультрацентрифуге Свердберга при температуре $20 \pm 0,5^\circ$ и скорости вращения ротора 60 000 об/мин. Использовали бисекто-риальную кювету, один отсек которой заполняли смесью растворителей, другой — раствором полимера в смеси. Наблюдения седиментации производили с помощью рефрактометрической системы Фильпата—Свенссона с фазоконтрастной пластинкой. Седиментационные фотодиаграммы обрабатывали на двухкоординатном универсальном микроскопе типа УИМ-21.

П о л и м е р ы. Полиметилметакрилат представлял собой узкую фракцию с $M = 3 \cdot 10^6$, которая была получена методом элюции из лабораторного высокомолекулярного образца полиметилметакрилата в системе ацетон — этиловый спирт. Молекулярный вес и узость фракции были установлены скоростной седиментацией в этилацетате.

Привитый полимер изопрена на полиметилметакрилате был синтезирован методом «живых цепей», а именно путем «пришивания» на карбонильные группы полиметилметакрилата «живых цепей» изопрена ($M \sim 10^3$), полученных при катализитической полимеризации под действием бутиллития*. Привитый полимер был отделен от примеси чистого полизопрена выливанием (по капле) бензольного раствора продукта реакции в 10-кратный избыток октана (где привитый полимер выпадал в осадок). Фракционным осаждением в системе бензол — метанол [6] было установлено, что в осадке не содержалось заметной примеси непрореагировавшего полиметилметакрилата**.

Полизопрен, использованный для контрольных опытов, был также получен путем полимеризации под действием бутиллития и имел молекулярный вес $\sim 10^5$.

Концентрация полимеров в обычных опытах по СГП была порядка 0,03 г/100 мл, в опытах, проводимых методом приближения к равновесию, — порядка 0,3 г/100 мл.

Парциальные удельные объемы полимеров были определены (кроме метода СГП) еще обычным пикнометрическим методом в хлороформе при 20°.

Пикнометрически при 20° находили также плотности использованных растворителей и их смесей.

Приближение к равновесию

При достаточно больших исходных концентрациях накопление полимера в области изоденсы уже на ранних стадиях приближения к равновесию может привести к возникновению третьей области переменного

градиента концентрации (первые две — это восходящая и нисходящая ветви у дна и мениска, см. схему, рис. 1***), регистрируемой оптически.

Так, при седиментации в градиенте плотности полиметилметакрилата и привитого полимера каучука на полиметилметакрилате (градиент получался за счет центрифугирования смесей хлороформа и хлористого бутила) при концентрации полимеров в растворе $\sim 0,3\%$ (т. е. на 1—2 порядка выше, чем обычно используемые при работе методом СГП) наблюдается образование «неравновесной» полимерной полосы в месте встречи седиментирующих и всыпывающих полимерных молекул (рис. 2).

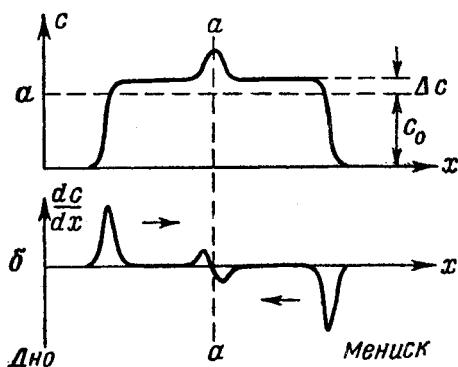


Рис. 1. Схема нестационарного распределения концентрации (a) и градиента концентрации (b) полимера в градиенте плотности при приближении к равновесию

Центр этой полосы после установления стационарного градиента (через 3—5 часов) практически совпадает с центром равновесной полосы (образующейся только через 20—30 часов центрифугирования), что позволяет значительно ускорить определение v .

Равновесная седиментация. Селективная сольватация и полидисперсность состава

При концентрации привитого полимера (в той же смеси растворителей), равной 0,03 г/100 мл (рис. 3), общий вид распределения градиента

* А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Доклад на VIII годичной конференции ИВС АН СССР, Ленинград, февраль 1961 года. Синтез был выполнен аспирантом КНР Ши Гуапь-и, которому авторы выражают искреннюю благодарность.

** Это подтверждено и последующие опыты в градиенте плотности.

*** Приведенная схема является приближенной. Для нахождения точных нестационарных распределений $c(x)$ и dc/dx составлена программа решения дифференциального уравнения ультрацентрифуги (при наличии градиента плотности) методами машинной математики.

концентрации полимера в ячейке остается таким же, как на рис. 2, но из-за малой величины дополнительного изменения градиента в центре оно становится практически незаметным.

Соответствующая рис. 3 равновесная фотодиаграмма привитого полимера была обработана на двухкоординатном микроскопе УИМ-21 и проинтегрирована. Интегрирование дает практически гауссову кривую с полным стандартным отклонением $\sigma = 0,046 \text{ см}$.

Ниже приведены значения экспериментальных параметров, соответствующих этому опыту (x — расстояние от оси вращения, ω — угловая скорость):

ω^2	$39,4 \cdot 10^6$	x дна с.м.	$7,103$
RT эрг	$2,44 \cdot 10^{10}$	x мениска, с.м.	$6,564$
$c, \text{г}/100 \text{ мл}$	$0,030$	x центра полосы, с.м	$6,837$

В табл. 1 приведены характеристики использованных растворителей *, привитого и гомо-полимеров, найденные пикнометрически.

Таблица 1

Растворители	M	v	Полимеры	M	v
1) Хлороформ	119,39	0,673	Привитый полимер	$\sim 3,3 \cdot 10^6$	0,840
2) Хлористый бутил	98,91	1,130	Полиметилметакрилат	$\sim 3 \cdot 10^6$	0,813
Смесь 1) и 2) состава 4 : 1 по объему	—	0,735	Полизопрен	$\sim 10^5$	1,09

Итак, образование полосы привитого полимера в центре ячейки наблюдалось при плотности исходной смеси растворителей $(1/0,735) \approx 1,36$, что значительно больше плотности даже чистого полиметилметакрилата

Таблица 2

Полимер	$x^*, \text{см}$	$v(x)^{**}, \text{с.м}^3/\text{г}$	$(d\rho/dx), \text{г}/\text{с.м}^4$	$\Gamma', \text{г}$
Привитый полимер	6,837	0,728	0,090	1,92
Полиметилметакрилат	7,060	0,704	0,072	3,49

* Соответствует центру полосы полимера. ** С учетом поправки на скатие [7] при $\beta=1,28 \cdot 10^{-4}$, что с значительной степенью точности отвечает используемой смеси растворителей.

$(\rho_{\text{ПММА}} = (1/0,813) = 1,23 \text{ г}/\text{см}^3)$ и свидетельствует о значительной сольватации его более тяжелым растворителем — хлороформом. Полизопрен в смеси растворителей такого состава быстро всплывает. Более того, он всплывает к самому мениску даже в смеси хлороформ — хлористый бутил состава 1 : 9 (по объему), что свидетельствует о практическом полном отсутствии селективной сольватации каучука хлороформом.

Полиметилметакрилат в смеси хлороформ — хлористый бутил состава 4 : 1 практически осаждается на дно (точнее: дает равновесную полосу у самого дна с координатой центра полосы $x_{\text{ПММА}} = 7,060 \text{ см}$).

Расчет распределения плотности в радиальном направлении может быть произведен по методике, описанной ранее [1], либо по методике, описанной в нашем первом сообщении [2], полагая, что отношение коэффициентов активности у дна и мениска (γ_d/γ_m) можно считать равным 1, так как концентрации (объемные доли) хлористого бутила у дна и мениска φ_d и φ_m велики и мало отличаются друг от друга. При этом объемная доля

* Для растворителей полагалось, что $v = 1/\rho$, где ρ — плотность, найденная при 20° пикнометрически.

хлористого бутила $\varphi(x)$ на расстоянии x от оси вращения найдется путем разложения в ряд соответствующей экспоненты.

Проводя соответствующие вычисления, находим, например, для привитого полимера, что $v' = 1/\rho = 0,736 \pm 0,001 \text{ см}^3/\text{г}$.

Учет эффекта гидростатического сжатия в первом приближении может быть произведен следующим образом *. Как известно, давление в слое жидкости на расстоянии Δx от мениска $\Delta p(x)$ определяется соотношением

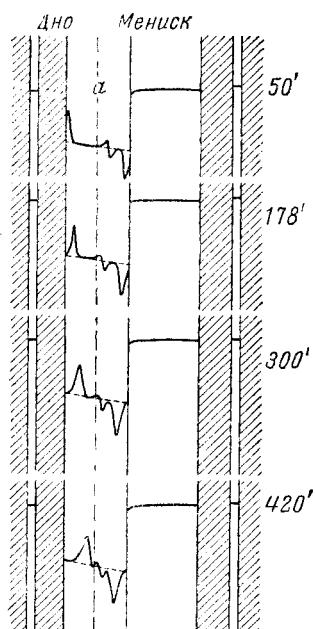


Рис. 2

Рис. 2. Седиментация в градиенте плотности привитого полимера изопрена на полиметилметакрилате ($c = 0,32 \text{ г}/100 \text{ мл}$) в смеси хлороформ — хлористый бутил 4 : 1 по объему.

Цифры указывают время с момента достижения стационарной скорости
Рис. 3. Равновесная кривая градиента концентрации привитого полимера
($c = 0,03 \text{ г}/100 \text{ мл}$)

так как $\rho(x) = \rho'(x)[1 + \beta \Delta p(x)]$, где β — усредненное значение коэффициента сжатия.

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Приведенная в табл. 2 величина Γ' определяет селективную сольватацию [1] тяжелым компонентом смеси растворителей — хлороформом. Γ' — число грамм хлороформа, связывающегося с 1 г полимера в смешанном растворителе [1].

По величине $\rho(x)$ для привитого полимера может быть найден его состав, так как

$$\rho(x) = \rho_{\text{ПММА}} \cdot \Phi + \rho_{\text{ПИ}}(1 - \Phi), \quad (2)$$

где $\rho_{\text{ПММА}}$ — плотность полиметилметакрилата с учетом сольватации, Φ — объемная доля полиметилметакрилата в привитом полимере, $\rho_{\text{ПИ}}$ — плотность полизопрена с учетом сольватации.

Проводя соответствующие расчеты (используя данные опытов в градиенте плотности), находим, что объемная доля полиметилметакрилата в привитом полимере $\Phi = 0,89$. При использовании же пикнометрических данных находим, что $\Phi = 0,86$ в хорошем соответствии с данными опытов в градиенте плотности.

* Эффект гидростатического сжатия может быть учтен также путем проведения ряда опытов с различной высотой столбика жидкости в ячейке [1].

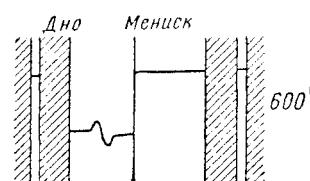


Рис. 3

Зная объемные доли полизопрена и полиметилметакрилата в привитом полимере и молекулярный вес полиметилметакрилатного «хребта» макромолекулы, можно оценить молекулярный вес всей макромолекулы привитого полимера. Действительно, среднее значение отношения веса «ветвей» к весу «хребта» (полагая, что $\varphi = 0,5(0,89 + 0,86)$) будет

$$\frac{\varphi_{\text{ПИ}}}{\varphi_{\text{ПММА}}} \cdot \frac{v_{\text{ПММА}}}{v_{\text{ПИ}}} = \frac{0,125}{0,875} \cdot \frac{0,813}{1,090} = 0,1065, \quad (3)$$

т. е. в среднем приращение веса макромолекулы после прививки будет $\Delta M = 3 \cdot 10^6 \cdot 0,1065 = 3 \cdot 10^5$. Таким образом, молекулярный вес привитого полимера $M = M_{\text{ПММА}} + \Delta M = 3,3 \cdot 10^6$. Используя эту величину и найденное значение полной дисперсии полосы привитого полимера, можно оценить дисперсию привитого полимера по плотности [4].

Как известно [4], полная дисперсия полосы σ^2 складывается из дисперсии за счет броуновского движения σ_B^2 и дисперсии за счет неоднородности полимера по плотности σ_D^2

$$\sigma^2 = \sigma_B^2 + \sigma_D^2, \quad (4)$$

причем σ_B^2 определяется только среднечисленным молекулярным весом [4] и сольватацией [3]. При наличии селективной сольватации

$$\sigma_B^2 = \frac{RT}{M\omega^2 x_p \left[(v + \Gamma' v_1) \frac{d\rho}{dx} - (1 - v_1 \rho) \left(\frac{\partial \Gamma'}{\partial c} \right) \frac{dc}{dx} \right]_{x=x_p}}, \quad (5)$$

где c и v_1 — концентрация и парциальный удельный объем селективно сольватирующего растворителя в области изоденсы ($x = x_p$), ρ — плотность в этой области. Полагая [1,3], что $\partial \Gamma' / \partial c = \Gamma' / c$ и подставляя все необходимые данные в (5), найдем, что $\sigma_B^2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$. Любопытно, что если в (5) положить $\Gamma' = 0$, то величина скобки в знаменателе будет в 2,3 раза меньше, т. е. селективная сольватация не только смещает положение центра полосы полимера в градиенте плотности, но и существенно меняет (в нашем случае — уменьшает) ее ширину. Дисперсия из-за неоднородности по плотности будет

$$\sigma_D^2 = \sigma^2 - 1,8 \cdot 10^{-4} = 0,00194 \text{ см}^2.$$

Если полагать, что σ_D^2 обусловлена только неодинаковым количеством ветвей на одинаковых по длине полиметилметакрилатных «стволах», то можно рассчитать число и разброс числа ветвей.

Действительно, среднее число ветвей $\bar{N} = \Delta M / 1000 = 300$, где 1000 — молекулярный вес одной полизопреновой «ветви». Полагая, что состав привитого полимера определяется соотношением (2) и что разброс по плотности лежит в пределах $\pm 2\sigma_D$ (это включает практически всю площадь, ограниченную гауссовой кривой), найдем, что разброс по числу ветвей $\Delta N \approx \pm 20$.

Выводы

1. Методом седиментации в градиенте плотности изучен привитый полимер изопрена на полиметилметакрилате.

Показано, в частности, что при определении состава селективная сольватация одним из компонентов смеси растворителей может быть учтена путем проведения специальных опытов с гомополимерами — компонентами в той же смеси растворителей.

2. Установлено, что при седиментации в градиенте плотности при благоприятных условиях (в частности, большей на 1—2 порядка, чем обычно

концентрации полимера) после установления стационарного градиента наблюдается образование дополнительной («неравновесной») узкой полосы полимера в месте встречи седиментирующих и всплывающих макромолекул, по которой за 3—5 час. центрифугирования может быть найден парциальный удельный объем полимера (измененный селективной сольватацией, если последняя имеет место).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, Ж. Маршаль, Л. М. Пирков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 5, 1101, 1963; S. Y. Frenkel, J. Marchal, M. Jacob et L. Pyrkov, J. chim. phys., 59, 332, 1962.
2. С. Е. Бреслер, Л. М. Пирков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 216, 1960.
3. R. L. Baldwin, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 45, 959, 1959.
4. N. Sueoka, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 45, 1480, 1959.
5. W. J. Archibald, Ann. N. Y. Acad. Sci., 43, 214, 1942; J. Phys. Colloid Chem., 51, 1204, 1947.
6. Методы исследования полимеров, Изд-во ин. лит., М., 1961.
7. Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co, N. Y., 1948.

SEDIMENTATION OF GRAFT COPOLYMERS IN A DENSITY GRADIENT. THE APPROACH TO EQUILIBRIUM, SELECTIVE SOLVATION AND POLYDISPERSITY OF COMPOSITION

S. E. Bresler, L. M. Pyrkov, S. Ya. Frenkel

S u m m a r y

The sedimentation in a density gradient of the isoprene grafted polymethylmethacrylate graft copolymer as well as of the polyisoprene and polymethylmethacrylate homopolymers has been investigated. On centrifuging in chloroform-butyl chloride mixtures considerable selective solvation (of chloroform) was observed in the case of the graft copolymer and polymethylmethacrylate. When determining the composition of the graft copolymer this was accounted for by carrying out special experiments in the same solvent mixture with the homopolymer components. It has also been found that during sedimentation in a density gradient, under favorable conditions (for instance higher polymer concentrations by one or two magnitudes) after establishment of the steady state gradient, an additional («non-equilibrium») narrow polymer band is formed at the place of meeting of the sedimenting and floating macromolecules. This band can be used to determine the partial specific volume of the polymer (changed by selective solvation if the latter takes place) within 3—5 hours instead of the usual 20—30 hours.