

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 539.2:541.64:543.54

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ТРЕХМЕРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

С. В. Макарова, Ж. М. Литвак, И. А. Вахтина, Е. В. Егоров

Метод гель-хроматографии получил широкое применение для выделения, очистки, идентификации, разделения, исследования структуры и строения многочисленных низко- и высокомолекулярных соединений. С помощью этого метода обычно получают сведения лишь о веществах, находящихся в растворенном состоянии. В то же время гель-хроматография может играть существенную роль при исследовании структуры и строения тех самых пространственных трехмерных сополимеров, из которых состоит гель, что следует из приводимых ниже данных.

В качестве объекта исследования были выбраны стиролдивинилбензольные гели (СДВ) с различным содержанием сшивавшего агента: *n*- $(99.6\%, n_D^{25} 1,5840, \text{т. пл. } = 31^\circ)$, или *m*-дивинилбензола (ДВБ) * $(97-98\%, n_D^{20} 1,5760, d_4^{20} 0,9294)$, выделенного из технической смеси через медноаммиачный комплекс.

Сополимеризацию проводили сусpenзионным методом при $60-80^\circ$ (ступенчатый температурный режим) в присутствии 1,5 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты. В качестве стабилизатора использовали частично омыленный полиметилметакрилат. После сополимеризации гель подвергали экстракции бензолом для удаления непрореагировавшего мономера и линейных полимеров.

Хроматографирование полимеров осуществляли на стеклянной колонке размером $1,2 \times 100 \text{ см}$, заполненной предварительно набухшим в толуоле гелем (размер гранул $50-100 \mu\text{m}$). В качестве подслоя использовали стеклянную вату. Необходимо следить за тем, чтобы колонка не содержала пустот и пузырьков воздуха. Перед хроматографированием через колонку пропускали толуол до тех пор, пока не прекратится уплотнение геля и его уровень станет постоянным. После этого отсоединяли сосуд с толуолом, и в верхнюю часть колонки вводили $1 \text{ мл } 3\%-ного$ раствора исследуемого полимера в толуоле. Далее про должали элюирование толуолом со скоростью 25 мл/час . Отбирали фракции $1-1,5 \text{ мл}$, в которых с помощью интерферометра ИТР-2 определяли концентрацию полимера. Хроматографированию подвергали полипропиленгликоли с молекулярным весом $1000-3000$. Методика эксперимента близка к описанной в работе [1].

На рисунке представлены хроматограммы полипропиленгликолей с молекулярным весом порядка $1000-3000$ на различных СДВ. Обращает на себя внимание тот факт, что гели на основе *m*-ДВБ, несмотря на несколько большую способность к набуханию ($K_{\text{наб}} = 3,5; 3,4; 2,6; 2,5 \text{ мл/мл}$ для СДВ-*2m*, $-2n$, $-4m$, $-4n$ соответственно), менее проницаемы по сравнению с гелями, изготовленными с использованием *n*-ДВБ. Это следует также из данных таблицы, в которой приведены коэффициенты распределения K_d , определенные по уравнению

$$K_d = \frac{V_e - V_0}{V_i},$$

где V_e — элюционный объем, V_0 — свободный объем колонки, V_i — объем растворителя в фазе набухшего геля, мл .

Большая проницаемость СДВ-*n* по сравнению с СДВ-*m* и соответственно более высокие коэффициенты распределения обусловлены особенностями внутреннего строения этих сополимеров. При сополимеризации системы стирол — *n*-ДВБ $r_1 = 0,8$, $r_2 = 2,1$ [2] или $r_1 = 0,15$, $r_2 = 1,2$ [3], а системы стирол — *m*-ДВБ, $r_1 \approx 0,6$, $r_2 = 0,7$

* Цифра после символа «СДВ» — процентное содержание ДВБ в смеси со стиролом.

[2] или $r_1 = 0,5$, $r_2 = 0,6$ [3]. Из приведенных величин констант сополимеризации следует, что в случае n -СДВ мы имеем дело с сильно спицами участками, состоящими в основном из n -ДВБ, соединенными между собой длинными полистирольными звеньями. Для m -СДВ наблюдают более равномерное распределение спицующего агента в сополимере. Это приводит к более высокой проницаемости n -СДВ по срав-

Коэффициенты распределения полимеров в различных гелях

Марка геля	Молекулярный вес фракционируемого полимера	Коэффициент распределения	Марка геля	Молекулярный вес фракционируемого полимера	Коэффициент распределения
СДВ-2 m	2000	0,70	СДВ-4 m	3000	0,54
	1025	0,90		2000	0,60
СДВ-2 n	2000	0,95		1025	0,70
	1025	0,99	СДВ-4 n	3000	0,75
				2000	0,85
				1025	0,99

нению с m -СДВ. Таким образом гель-хроматография является не только методом исследования растворенных молекул, но и в какой-то степени «зондом», с помощью которого можно исследовать степень упорядоченности и расположение звеньев отдельных мономеров в пространственных трехмерных сополимерах.

Выходы

С помощью метода гель-хроматографии можно приблизенно оценить степень упорядоченности и расположение звеньев отдельных мономеров в пространственных трехмерных сополимерах.

Поступила ^{1/в} в редакцию
26 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, П. А. Окунев, Ж. прикл. химии, 41, 1566, 1968.
2. R. H. Wiley, W. K. Mathews, K. F. J. O'Driscoll, Makromolék. Sci., A1, 503, 1967.
3. J. Malinsky, J. Klaban, K. Dusek, Collect. Czechoslov. chem. Communic., 34, 711, 1969.

APPLICATION OF GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY TO THE INVESTIGATION OF THE DEGREE OF ORDERING OF THREE-DIMENSIONAL COPOLYMERS

S. B. Makarova, Zh. M. Litvak, I. A. Vakhtina,
E. V. Egorov

Summary

It is suggested to use gel permeation chromatography to study the structure of three-dimensional polymers. This method makes it possible to assess the uniformity of the crosslinking agent distribution in three-dimensional high-molecular compounds.

УДК 536.58:539.238

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУХ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЯГЧЕНИЯ В ПЛЕНКАХ С НЕЗАВЕРШЕННЫМ ПРОЦЕССОМ СТРУКТУРИРОВАНИЯ

И. З. Чернин

Известно, что эпоксидные смолы, отверженные при комнатной температуре алифатическими аминами, являются системами с незавершенным структурированием; при температуре выше температуры размягчения повышается плотность сетки химических связей.