

УДК 541(64+24)

ПРОВЕРКА СЕЛЕКТИВНОСТИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖДУ ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ ПОЛИМЕРОВ, СПОСОБНЫХ К ОБРАЗОВАНИЮ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ*Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Акблян Г. В.*

Проведено изучение селективности фракционирования методом распределения между двумя жидкими фазами двух образцов полимочевины, макромолекулы которых находятся в упорядоченной конформации типа спирали и в неупорядоченной типа статистического клубка. Показано, что селективность достаточно высока и не зависит от конформации макромолекул. Кривые молекулярно-массового распределения, построенные по данным фракционирования, для этих образцов совпали.

Ранее [1, 2] нами было установлено, что полимочевины (ПМ) на основе природных диаминокарбоновых кислот обладают узким ММР с коэффициентом полидисперсности меньше двух. Как показали исследования оптических и гидродинамических свойств этих полимеров [2], сужение ММР наблюдается только тогда, когда в условиях синтеза образуется спиральная конформация, причем степень спирализации возрастает с ростом ММ. В этой связи возник вопрос: не может ли быть причиной столь узкого экспериментально найденного ММР недостаточная селективность выбранного нами метода фракционирования, так как в литературе встречаются указания, что для полимеров, способных к образованию водородных связей, фракционирование значительно затруднено методами ступенчатого изменения растворяющей способности растворителя, и необходимо пользоваться методами ступенчатого повышения температуры [3–5]. Мы не смогли воспользоваться последним методом, так как повышение температуры ведет к разрушению спиральных участков макромолекул.

Цель данной работы — проверка селективности фракционирования ПМ методом распределения между двумя жидкими фазами в системе тетрагидроэтан — фенол — *n*-гептан. Этот метод выбран нами из-за простоты аппаратного оформления, малых потерь при фракционировании, хорошей воспроизводимости результатов. Теоретические основы данного метода приведены в работе [6], а экспериментальное развитие он получил в работах [7–9], где показано, что селективность фракционирования повышается при уменьшении концентрации исходного раствора до 0,25 г/дл, при этом число фракций может быть снижено до десяти [9].

ПМ синтезировали методом миграционной сополимеризации оптически активных этилового эфира *L*-лизина и диизоцианата на его основе при комнатной температуре в среде ДМАА по методике работы [10] (образец 1). Из-за склонности ПМ к образованию водородных связей в процессе синтеза в этих условиях формируется частично спиральная конформация макромолекул. Для разрушения водородных связей и перевода макромолекул в неупорядоченную конформацию типа статистического клубка исходный образец ПМ обрабатывали трифторуксусной кислотой (ТФК), которая, как известно, разрушает все типы водородных связей. Для этого часть исходного образца растворяли в свежерегнанной абсолютной ТФК, осаждали серным эфиром и высушивали в вакуумном шкафу до постоянного веса без нагревания (образец 2).

Оба образца были расфракционированы из 0,25 г/дл исходного раствора на 10 фракций каждый. Для каждого образца провели по два параллельных фракционирования, которые осуществляли по следующей методике: 2 г полимера растворяли в 800 мл растворителя (фенол : тетрагидроэтан = 1 : 1 по весу). Раствор помещали в термостатируемую колонку емкостью 3 л, снабженную мешалкой и капельной воронкой для подачи осадителя *n*-гептана. При постоянном перемешивании (300–400 об/мин) и температуре $28 \pm 0,1^\circ$ постепенно (50–60 капель/мин) добавляли оса-

датель до появления устойчивой мути. После этого подачу осадителя прекращали, а перемешивание продолжали еще 4 ч. Затем мешалку останавливали и при постоянном термостатировании давали фракции отстояться (оставляли на ночь). Выделившуюся фракцию сливали через нижний край, а в колонку добавляли новую порцию осадителя до появления новой мути и операцию повторяли для выделения фракций со все понижающейся ММ. Слитую фракцию разбавляли десятикратным количеством растворителя и осаждали в десятикратный от нового количества объем осадителя (серный эфир). Фракцию отфильтровывали на фильтре G-4 и сушили в вакуумном шкафу до постоянного веса без нагревания. Последнюю, десятую, фракцию выделяли испарением смеси на роторном испарителе. Вязкости растворов фракций и нефракционированных полимеров измеряли в ДМСО при $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$. Двойной графической экстраполяцией $\eta_{уд}/c$ и $\ln \eta_{отн}/c$ на бесконечное разбавление находили характеристические вязкости $[\eta]$, а средневесовые \bar{M}_w рассчитывали из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [11]. Была найдена зави-

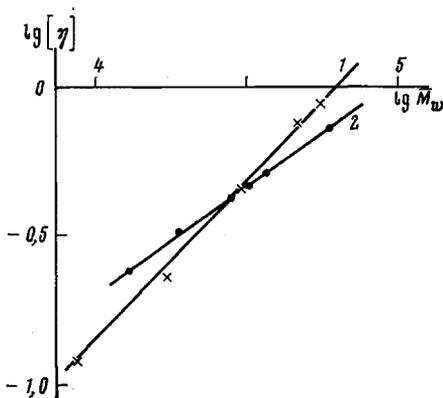


Рис. 1

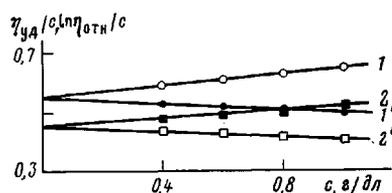


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости в ДМСО от ММ фракций в двойных логарифмических координатах для двух образцов ПМ. Здесь и на рис. 2, 3 номера прямых соответствуют номерам образцов

Рис. 2. Концентрационная зависимость $\eta_{уд}/c$ (1, 2) и $\ln \eta_{отн}/c$ (1', 2') в ДМСО для двух образцов ПМ

симость между этими характеристиками (рис. 1), которой отвечают следующие параметры уравнения Марка - Куна - Хаувинка $[\eta]_{\text{дмс}} = 0,91 \cdot 10^{-5} M^{1,05}$ для образца 1 и $[\eta]_{\text{дмс}} = 28,6 \cdot 10^{-5} M^{0,71}$ для образца 2. Для образца 1 эта зависимость совпала с выведенной нами ранее [2]. ММ ПМ после обработки ТФК не изменилась ($\bar{M}_w = 35\,000$), а характеристическая вязкость уменьшилась от 0,55 до 0,45 (рис. 2) с одновременным уменьшением величины экспоненты a .

Уменьшение показателя степени a , а также уменьшение $[\eta]$ при неизменности \bar{M}_w ПМ после обработки ее ТФК свидетельствуют о разрушении спиральной конформации макромолекул и переходе их в неупорядоченную конформацию типа статистического клубка. Этот процесс был нами исследован методом дисперсии оптического вращения [2]. Поэтому, если селективность данного метода фракционирования для жестких макромолекул образца 1 недостаточна, то результаты фракционирования этих двух образцов могут быть различны, т. е. кривые ММР, построенные по данным фракционирования, будут различаться.

Согласно работе [6], фракционирование тем селективнее, чем меньше объем гель-фазы (фракции) $V_{\text{гель}}$ по сравнению с объемом золь-фазы $V_{\text{золь}}$ (весь остальной объем). Из табл. 1, в которой приведены некоторые характеристики одного из двух параллельных фракционирований каждого образца, видно, что, несмотря на большое различие в конформациях макромолекул этих образцов, важнейшие характеристики фракционирования, такие как $\phi = V_{\text{гель}}/V_{\text{золь}}$ и концентрация полимера в момент осаждения, примерно одинаковы. Отношение объемов гель и золь-фазы находится в пределах $4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}$. О том, что в нашем случае влияние конформации на селективность фракционирования отсутствует, свидетельствует хорошее совпадение кривых ММР обоих образцов (рис. 3), построенных по результатам фракционирования и $\bar{x}_n = M_n/M_0$ ($M_0 = 200$) (табл. 2).

В то же время наблюдается заметное отклонение экспериментальных кривых ММР (кривые 1, 1', 2, 2') от теоретических (кривые 3, 3'), расчи-

Таблица 1

Некоторые характеристики фракционирования двух образцов ПМ

Фракция,	Объем и-гептана, мл	V _{гель} , мл	V _{золь} , мл	$\phi = \frac{V_{\text{гель}}}{V_{\text{золь}}}$	Концентрация полимера в точке осаждения, г/дл
Образец 1					
1	500	4,3	1300	0,0033	0,154
2	28	5,4	1328	0,0040	0,138
3	30	5,0	1358	0,0037	0,114
4	36	2,1	1394	0,0015	0,094
5	50	4,3	1444	0,0030	0,081
6	100	4,3	1544	0,0028	0,062
7	200	3,6	1744	0,0020	0,043
8	326	2,9	2070	0,0014	0,025
9	630	3,6	2700	0,0013	0,012
10	Испарение	—	—	—	—
Образец 2					
1	735	3,1	1535	0,0020	0,130
2	38	3,8	1573	0,0024	0,119
3	47	4,6	1620	0,0028	0,105
4	55	6,1	1675	0,0036	0,090
5	60	5,4	1735	0,0031	0,070
6	120	4,6	1855	0,0025	0,055
7	245	5,4	2100	0,0025	0,038
8	360	4,6	2460	0,0019	0,023
9	740	3,8	3200	0,0012	0,012
10	Испарение	—	—	—	—

Таблица 2

Результаты фракционирования двух образцов ПМ

Фракция, №	Вес	w _i	Σw_i	[η], дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	α_{η}
Образец 1 (потери 1,6%)						
10	0,0988	0,0502	0,025	0,09	—	32
9	0,1161	0,0590	0,080	0,12	9	42
8	0,1898	0,09645	0,157	0,22	18	75
7	0,2494	0,12673	0,269	0,34	—	113
6	0,2212	0,11240	0,388	0,43	32	142
5	0,2298	0,11677	0,503	0,52	—	170
4	0,1035	0,05259	0,588	0,60	—	194
3	0,2730	0,13873	0,684	0,70	47	224
2	0,3152	0,16017	0,833	0,87	57	277
1	0,1711	0,08696	0,956	1,00	—	316
Образец 2 (потери 1,4%)						
10	0,1469	0,07452	0,037	0,13	—	28
9	0,1778	0,09019	0,120	0,24	13	66
8	0,1877	0,09521	0,212	0,32	19	100
7	0,2367	0,12007	0,330	0,39	28	130
6	0,2349	0,11915	0,440	0,45	31	160
5	0,1896	0,09618	0,547	0,50	36	185
4	0,3449	0,17495	0,683	0,56	—	217
3	0,2092	0,10612	0,821	0,64	—	260
2	0,1484	0,07558	0,914	0,70	59	297
1	0,0953	0,04834	0,975	0,74	—	321

таных для данной степени завершенности реакции по Флори [12]. Так как селективность фракционирования полимеров в конформации статистического клубка не вызывает сомнений, то, следовательно, отклонение экспериментально найденного ММР с коэффициентом полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,5$ от наиболее вероятного распределения вызвано не отсутствием селективности выбранного нами метода фракционирования, а, как было нами показано ранее [1], формированием в процессе синтеза спиральной конформации макромолекул.

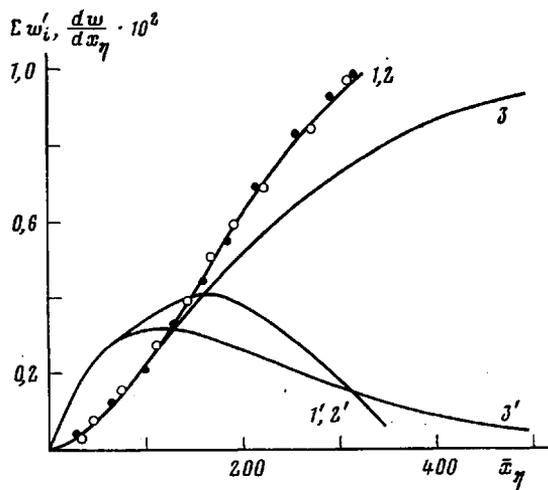


Рис. 3. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (1', 2') кривые ММР для образцов ПМ. 3, 3' — теоретические кривые, рассчитанные по работе [12]

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеева Г. И., Сенцова Т. Н., Павлова С.-С. А., Даванков В. А., Рогожин С. В., Давидович Ю. А., Курганов А. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 35.
2. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Рогожин С. В., Даванков В. А., Сенцова Т. Н., Курганов А. А., Тимофеева Г. И., Давидович Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 41.
3. Гликман С. А. Введение в физическую химию высокополимеров. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1959, с. 226.
4. Глиман С. А., Шубцова И. Г. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, № 3, с. 281.
5. Рафиков С. Р., Коршак В. В. Изв АН СССР. Отд. хим. н., 1944, № 6, с. 432.
6. Stuart H. A. Die Physik der Hochpolymeren. Berlin: Springer, 1953, В. 2, S. 726.
7. Gordienko A. Faserforsch. und Textiltechn., 1953, В. 4, № 10, S. 499.
8. Gehrke K., Reinisch G. Faserforsch. und Textiltechn., 1966, В. 17, № 5, S. 201.
9. Reinisch G., Rafler G., Timofejewa G. Angew. Macromolek. Chem., 1969, В. 7, № 81, S. 110.
10. Сенцова Т. Н., Бугаева В. И., Давидович Ю. А., Рогожин С. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 2, с. 335.
11. Archibald W. J. J. Appl. Phys., 1947, v. 18, № 1, p 362.
12. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. N. Y.: Itaca, 1953.

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

Поступила в редакцию 13.X.1980

CHECKING THE OF SELECTIVITY OF FRACTIONATION BY DISTRIBUTION BETWEEN TWO LIQUID PHASES OF POLYMERS BEING CAPABLE TO THE HYDROGEN BONDS FORMATION

Pavlova S.-S. A., Timofeeva G. I., Akopyan G. V.

Summary

The selectivity of fractionation by distribution between two liquid phases has been studied for two polyurea samples with macromolecules being in the ordered conformation of the helix type and in the non-ordered conformation of the statistical coil type. The high selectivity independent on macromolecules conformation was shown. The coincidence of molecular mass distribution curves built on the fractionation data for these two samples was found.